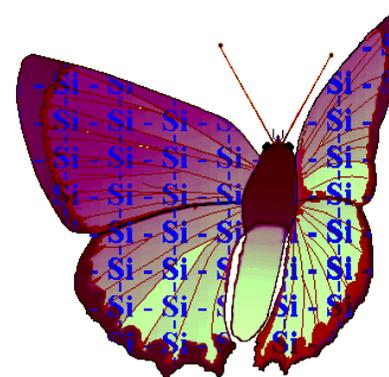


Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
"Санкт-Петербургский государственный университет"

Институт химии

**«ХИМИЯ, ФИЗИКА И МЕХАНИКА  
МАТЕРИАЛОВ»**

Двенадцатая студенческая конференция-конкурс



Тезисы докладов

Санкт-Петербург  
2017

## ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

**Мурин Игорь Васильевич** – д.х.н., профессор СПбГУ (*председатель*)

**Смирнов Владимир Михайлович** - д.х.н., профессор СПбГУ (*сопредседатель*)

**Земцова Елена Георгиевна** – к.х.н., СПбГУ (*ученый секретарь*)

**Тойкка Александр Матвеевич** - д.х.н., профессор СПбГУ

**Зверева Ирина Алексеевна** – д.х.н., профессор СПбГУ

**Левин Олег Владиславович** - к.х.н., доцент СПбГУ

**Морозов Павел Евгеньевич** – к.х.н., зав. лабораторией (верстка, тех. поддержка)

«ХИМИЯ, ФИЗИКА И МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ»

Двенадцатая студенческая конференция-конкурс

СПб.: СОЛО, 2017. – 56 с.

**ISBN 978-5-98340-386-4**

*Место проведения конференции*

08 декабря 2017 г.

г. Санкт-Петербург – Петергоф, Университетский пр. 26, институт химии,  
кафедра химии твёрдого тела

*Контактная информация с организационным комитетом.*

*e-mail: 89217557526@narod.ru*

---

Подписано в печать € .FG1ї с оригинал-макета заказчика.  
Ф-т 30x42/4, Усл. печ. л. FÊ . Тираж ї € экз. Заказ № 18I 8.

Издательство "СОЛО"  
190025, СПб, Невский пр., 78, к.28  
тел: 929-43-00



АТОМНО-СЛОЕВОЕ ОСАЖДЕНИЕ (АСО) $Y_2O_3$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТРИС-(БУТИЛЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛ) ИТТРИЯ И ВОДЫ <i>Амашаев Р.Р., Максумова А.М., Ашурбекова Кр. Н., Ашурбекова К. Н., Абдулагатов И.М. *, Рабаданов М.Х., Абдулагатов А.И.</i>	4
СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДА КАДМИЯ <i>Барановский Е.М., Оленева П.А.</i>	6
НОВЫЙ ПОДХОД К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ФТОРА В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ НА ПРИМЕРЕ КТР:КФ. <i>Боднар В.А., Горбунов И.С., Губаль А.Р., Ганеев А.А.</i>	7
КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ УКСУСНАЯ КИСЛОТА – АМИЛОВЫЙ СПИРТ – АМИЛАЦЕТАТ – ВОДА ПРИ ПОЛИТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ И АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ <i>Вернадская В.А., Тойкка М.А.</i>	9
ЭФФЕКТ “КОФЕЙНОГО КОЛЬЦА” И ЕГО ПРОЯВЛЕНИЕ ПРИ ИСПАРЕНИИ КАПЕЛЬ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ МАРГАНЦА (II), ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ОБРАБОТАННЫХ ГАЗООБРАЗНЫМ ОЗОНОМ <i>Владимирова Н.И., Гуренко В.Е.</i>	10
ИСПАРЕНИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ $La_2O_3$ - $Y_2O_3$ - $HfO_2$ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 2337 К <i>Ворожцов В.А., Столярова В. Л., Лопатин С. И.</i>	12
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ ЯДРО-ОБОЛОЧКА $Fe_3O_4@SiO_2$ ДЛЯ БИОМЕДИЦИНСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ. <i>Галиуллина Л.Ф., Пономарева А.Н.</i>	14
ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И ДИСПЕРСНОСТЬ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПРЕКУРСОРОВ $9CaO$ - $91ZrO_2$ (мол. %), ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ВОДНО-АЦЕТОННОГО (7 ОБ. %) РАСТВОРА <i>Грега М.Е., Курапова О.Ю.</i>	16
ИЗОТЕРМИЧЕСКОЕ МАРТЕНСИТНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ В СПЛАВЕ $TiNi$ <i>Иванов А.И.<sup>1</sup>, Демидова Е.С.<sup>1</sup>, Реснина Н.Н.<sup>1</sup>, Беляев С.П.<sup>1</sup>, Андреев В.А.<sup>2</sup></i>	18
ГАЛОГЕННЫЕ СВЯЗИ В СОЛЬВАТЕ ХЛОРИДНОГО РАНТ КОМПЛЕКСА ПЛАТИНЫ(II) С ДИИОДМЕТАНОМ <i>Иванов Д. М., Новиков А. С.</i>	19
ОСОБЕННОСТИ ДИНАМИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ И РАЗРУШЕНИЯ В ВОЛНОВОМ ПОЛЕ КЛЕЙНА-ГОРДОНА <i>Игушева Л.А.</i>	20
ЭКСИТОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ОРГАНО-ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОСТРУКТУР: ПЛЕНКИ ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ НА ПОДЛОЖКЕ ИЗ СУЛЬФИДА КРЕМНИЯ <i>Королькова К.А., Селькин А.В.</i>	21

ИЗУЧЕНИЕ ИНТЕРКАЛЯЦИИ МЕТИЛАМИНА В МЕЖСЛОЕВОЕ ПРОСТРАНСТВО ПРОТОНИРОВАННЫХ СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ТИТАНАТОВ $\text{HLnTiO}_4$ ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ ) <i>Курносенко С.А.</i>	23
МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИИ АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЛЕНТ ИЗ СПЛАВА С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СПИННИНГОВАНИЯ <i>Кусакина Ю.В.</i>	24
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДОРНОВАНИЯ МУФТЫ ИЗ СПЛАВА С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОГРАММНОГО ПАКЕТА COMSOL MULTIPHYSICS <i>Лапина Т.А.</i>	25
РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКОГО ПОЛИИМИДА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ЭНДОФУЛЛЕРЕНОМ <i>Ларкина А. А., Путинцева М.Н., Пулялина А.Ю.</i>	27
ВЭЖХ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕРОПЕНЕМА В БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ДИСПЕРСИОННЫМ МИКРОКОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ <i>Лебединец С.А., Почивалов А. С., Вах. К.С., Булатов А.В.</i>	29
СИНТЕЗ И МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ $\text{LaCr}_{0.33x}\text{Mn}_{0.67x}\text{Al}_{(1-x)}\text{O}_3$ . <i>Левашова Е.Ю., Федорова А.В.</i>	30
СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{3.95}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_{12}$ И $\text{CaGa}_{0.05}\text{Cu}_{2.95}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . <i>Левашова Е.Ю., Федорова А.В.</i>	32
МАКРОСКОПИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ФУНКЦИОНАЛЬНО-МЕХАНИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ СПЛАВА С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ <i>Люльчак П.С.</i>	33
ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ8М-1 ПОДВЕРГНУТОГО ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕКОЙ ДЕФОРМАЦИИ МЕТОДОМ РКУП <i>Мелемчук И.А.</i>	35
ПЕРВАПОРАЦИОННЫЕ МЕМБРАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ И АБСОЛЮТИЗАЦИИ СПИРТОВ <i>Нестерова В. П., Файков И.И., Пулялина А.Ю.</i>	36
ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА $\text{BrB}_2$ , ПОДВЕРГНУТОГО ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ КРУЧЕНИЕМ <i>Нигматуллина А.Я., Ломакин И.В.</i>	38
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОЗМОЖНОСТИ РИФОРМИНГА $\text{NO}_2$ В $\text{NO}$ <i>Никифорова К.В., Конаков В.Г.</i>	39

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ <i>Падерина А.В., Чежина Н.В.</i>	40
ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ АТОМОВ ЕВРОПИЯ В СЛОЖНОМ ОКСИДЕ $\text{Ca}_2\text{YSbO}_6$ МЕТОДОМ МАГНИТНОГО РАЗБАВЛЕНИЯ <i>Патрушев Д.А., Федорова А.В.</i>	41
МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{AlO}_3$ <i>Пономарева Е.А., Федорова А.В.</i>	43
ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЗЕРНА НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВА $\text{TiNi}$ <i>А.Ю. Савельева<sup>1</sup>, Д.И. Глазова<sup>1</sup>, С.П. Беляев<sup>1</sup>, Н.Н. Реснина<sup>1</sup>, В.П. Пилюгин<sup>2</sup></i>	45
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТИТАНА GRADE 4 ПОСЛЕ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ПРОКАТКОЙ И МЕТОДОМ РКУП-КОНФОРМ <i>Стоцкий А.Г., Ломакин И. В.</i>	46
СТРУКТУРНО-ВРЕМЕННЫЕ ОСОБЕННОСТИ РАЗРЫВА ТОНКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОЛЬЦЕВЫХ ОБРАЗЦОВ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМ МЕТОДОМ <i>Сухов В.Д.</i>	47
СТРУКТУРНЫЕ И МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ СОСТАВА $\text{YBaCo}_{4-4x}\text{R}_{4x}\text{O}_7$ ( $\text{R} = \text{Al}, \text{Zn}$ ) <i>Токарева П.В., Королев Д.А.</i>	50
МОДЕЛИРОВАНИЕ УСТАЛОСТНОГО РАЗРУШЕНИЯ ОБРАЗЦОВ ИЗ СПЛАВА $\text{TiNi}$ ПРИ ЦИКЛИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ В ПСЕВДОУПРУГОМ СОСТОЯНИИ <i>Хворов А.А.</i>	51
ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ МЕХАНИЧЕСКИХ И КОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ ОТ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРУКТУРЫ БИОРЕЗОРБИРУЕМОГО МАГНИЕВОГО СПЛАВА <i>Чернейкина Я.В., Ломакин И.В.</i>	53
УЧЕТ АНИЗОТРОПИИ УПРУГИХ ПОСТОЯННЫХ ПРИ МОДЕЛИРОВАНИИ МЕХАНИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ СПЛАВА С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ $\text{CuAlNi}$ <i>Чернышева Т.Ю.</i>	55

# АТОМНО-СЛОЕВОЕ ОСАЖДЕНИЕ (АСО) $Y_2O_3$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТРИС(БУТИЛЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛ)ИТТРИЯ И ВОДЫ

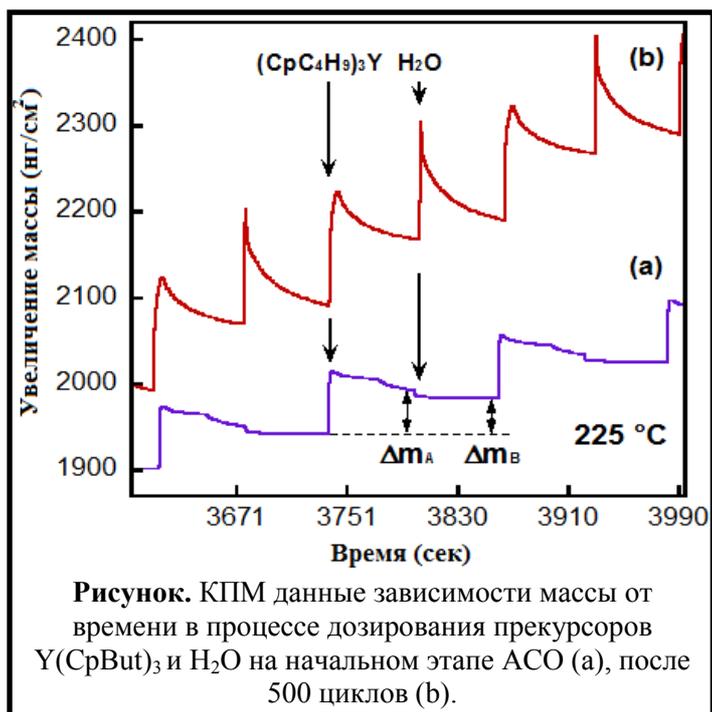
Амашаев Р.Р., Максумова А.М., Ашурбекова Кр. Н., Ашурбекова К. Н.,  
Абдулагатов И.М.\*, Рабаданов М.Х., Абдулагатов А.И.

Дагестанский Государственный Университет, г.Махачкала, Россия.

\* [ilmutdina@gmail.com](mailto:ilmutdina@gmail.com)

АСО  $Y_2O_3$  с использованием трис(бутилциклопентадиенил)иттрия ( $Y(CpBut)_3$ ) и  $H_2O$  было исследовано при температурах от 200 до 320 °С. Для изучения процесса осаждения и его оптимизации использовали *in situ* мониторинг кварцевыми весами пьезоэлектрического микровзвешивания (КПМ) [1,2]. Данные измерений показали, что в течение первых двадцати пяти циклов АСО, как и ожидалось, дозировка  $Y(CpBut)_3$  вела к приросту массы, а доза  $H_2O$  к ее снижению (рис. а)). Как можно заметить из рисунка, на шаге продувки  $Y(CpBut)_3$  происходит снижение массы, которое мы связываем с потерей лигандов иттрия в результате поверхностной рекомбинации.

После примерно тридцати циклов поведение системы постепенно меняется. На рисунке б) приведен сигнал КПМ после примерно 500 циклов, где потеря массы при дозировке  $H_2O$  сменялась ее ростом. Наблюдаемый КПМ профиль схож с ранее опубликованными данными, где этот феномен объясняли диффузией прекурсоров в толщу осаждаемой пленки [2]. Мы предполагаем, что в данном случае мы наблюдаем реакцию  $H_2O$  с формируемой пленкой оксида иттрия. Это



косвенно подтверждается термохимическими расчетами  $Y_2O_3 + 3H_2O(ж) \rightarrow 2Y(OH)_3$  ( $\Delta G_{215}^\circ C = -0.14$  ккал/моль) [3]. При этом десорбция воды, возможно, результат последующего разложения нестабильного гидроксида иттрия [4,5].

Только после минимизации эффекта поглощения воды путем снижения размера дозы воды и удлинения времени продувки после воды удалось осаждавать пленки в

самоограничивающемся для  $Y(CpBut)_3$  режиме. Оптимальная температура осаждения была определена в пределах 220-260 °С. В этом диапазоне температур скорость роста пленки составляла  $\sim 1.5 \text{ \AA/цикл}$ . Плотность АСО  $Y_2O_3$  варьировалась в пределах 93-98 % от ее объёмной плотности  $5.03 \text{ г/см}^3$  [6]. Среднеквадратичная шероховатость пленки толщиной 350  $\text{ \AA}$  составляла примерно 4  $\text{ \AA}$ . Полученные пленки имели кубическую поликристаллическую структуру. Элементный анализ показал содержание примесей углерода в пленках полученных при 225 °С, ниже чувствительности инструмента ( $\sim 0.2$  ат.%), что указывает на высокую эффективность поверхностных реакций  $Y(CpBut)_3$  и  $H_2O$ .

#### **Список цитируемой литературы:**

[1] Elam, J.W., Groner, M.D. and George, S.M.. *Viscous flow reactor with quartz crystal microbalance for thin film growth by atomic layer deposition. Review of Scientific Instruments*, 2002. 73(8): p. 2981-2987

[2] Seghete D, Hall R.A, Yoon B and George S.M. *Importance of trimethylaluminum diffusion in three-step ABC Molecular Layer Deposition using trimethylaluminum, ethanolamine, and maleic anhydride, Langmuir*, 2010. 26: p. 19045-19051

[3] *HSC Chemistry, Version 5.1.*

[4] Рипан Р., Четяну И. *Неорганическая химия. Химия металлов.* -М.: Мир, 1972. - Т. 2. 871 с.

[5] Лидин Р.А. и др. *Химические свойства неорганических веществ: Учеб. пособие для вузов. 3-е изд., испр.* -М.: Химия, 2000. 480 с.

[6] *Hand Book of Chemistry and Physics, 89<sup>th</sup> Edition 2008-2009.*

# СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК НА ОСНОВЕ

## СУЛЬФИДА КАДМИЯ

**Барановский Е.М., Оленева П.А.**

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Кафедра общей и неорганической химии, Санкт-Петербург, Россия.*

В последнее время интерес к квантовым точкам неизменно растет благодаря их уникальным свойствам. Квантовые точки – это полупроводниковые наночастицы, размеры которых находятся в диапазоне от 1 до 10 нм в диаметре. [1] Из-за того, что диаметр этих частиц сопоставим с длиной волны электрона, его подвижность ограничена во всех трех измерениях, вследствие чего энергетический спектр таких частиц дискретен (квантовые точки иногда называют искусственными атомами), а также они обладают уникальными электронными, оптическими и люминесцентными свойствами: высокая яркость флуоресценции, определяемая высокими значениями экстинкции и квантового выхода, широкая полоса поглощения и узкая полоса излучения, что обеспечивает высокую чистоту цвета и позволяет возбуждать нанокристаллы разных цветов одним источником излучения.

Квантовые точки используются в полупроводниковых лазерах, квантовой криптографии, где есть необходимость в испускании только одного фотона за некоторый промежуток времени, жидких микрочипах, одноэлектронных транзисторах. Отдельно хочется выделить перспективы использования квантовых точек в медицине в качестве биомаркеров, а так же для молекулярной диагностики опухолей.

Был разработан новый метод синтеза наночастиц полупроводника сульфида кадмия. Синтез проводился в растворе гексадекана, в качестве исходных компонентов были взяты безводные ацетат кадмия, стеариновая кислота и элементарная сера. Интервал температур синтеза составила 120-220°C. Через определенные интервалы времени стеклянной пипеткой отбиралось по 1 мл реакционной смеси и помещалось в стеклянную виалу с 3 мл гексана, тем самым проводилась закалка образцов от температуры синтеза. Образцы очищались центрифугированием. В микропробирку помещали полученный раствор и этанол.

Для характеристики полученных частиц были использованы: спектроскопия

люминесценции, рентгенофазовый анализ и просвечивающая электронная микроскопия. По результатам спектроскопии люминесценции был оценен размер квантовых точек на основе сульфида кадмия, методом рентгенофазового анализа установлена структура полученных частиц, а просвечивающей электронной микроскопией были определены форма и размер.

Таким образом, был предложен новый подход к синтезу квантовых точек на основе сульфида кадмия, установлены их размер, форма, структура, а так же оптические и люминесцентные свойства.

### **Список цитируемой литературы:**

1. A. P. Alivisatos, *Semiconductor Clusters, Quantum Nanocrystals, and Quantum Dots. Science. 271, 933–937 (1996).*

## **НОВЫЙ ПОДХОД К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ФТОРА В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ НА ПРИМЕРЕ КТР:КФ.**

**Боднар В.А., Горбунов И.С., Губаль А.Р., Ганеев А.А.**

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт Химии, кафедра аналитической химии, Санкт-Петербург, Россия.*

*e-mail: vikky95bodnar@gmail.com*

Кристаллы титанил-фосфата калия КТР ( $\text{KTiOPo}_4$ ) и семейство твёрдых растворов на их основе обладают уникальным сочетанием физических свойств: нелинейно-оптических характеристик, низкого оптического поглощения в видимой и ближней ИК-областях спектра, стойкостью к воздействию лазерного излучения до  $750\text{МВт/см}^2$ , сегнетоэлектрическими свойствами и суперионной проводимостью. Кристаллы КТР применяются в качестве преобразователей оптического излучения при генерации второй гармоники в  $\text{Nd:YAG}^{3+}$  лазерах, которые используются в медицине при лечении кожных и других заболеваний, военной промышленности и различных областях науки и техники. Однако их аномально-высокая проводимость вдоль оси z при воздействии высоких напряжений приводит к образованию «серого трека» в

кристаллах. Вследствие этого активно проводятся эксперименты по легированию КТР для увеличения сопротивления вдоль оси  $z$ . В частности, в НИТИОМ им. Вавилова кристаллы были легированы фторидом калия KF. Но в настоящее время количественное определение малых концентраций фтора в диэлектрических материалах осложняется его высокой реакционной способностью, что приводит к большой ошибке при использовании ионной хроматографии и электрохимических методов. Высокие пределы обнаружения и значительное влияние матричных эффектов не позволяют использовать рентгеновские методы для прецизионного анализа фтора. Ввиду этого возникла необходимость в создании метода контроля содержания фтора в кристалле и распределения примеси и основных компонентов по мере роста кристалла. В данном исследовании разработан подход к анализу диэлектрических кристаллов методом масс-спектрометрии импульсного тлеющего разряда на приборе Lumas-30, а также определению трудноионизируемых элементов в кристалле на примере фтора в КТР:KF. Предел обнаружения фтора составил 0,005 масс. %. Проведён анализ распределения компонентов вдоль оси  $z$ . Данный подход позволит в дальнейшем найти зависимость распределения компонентов кристалла вдоль всех осей роста и открывает возможность исследования нестехиометрии практически всех нелинейно-оптических монокристаллов.

*«Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-73-20089)»*

*Исследования проведены с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ «Нанотехнологии».*

**КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ УКСУСНАЯ КИСЛОТА –  
АМИЛОВЫЙ СПИРТ – АМИЛАЦЕТАТ – ВОДА ПРИ ПОЛИТЕРМИЧЕСКИХ  
УСЛОВИЯХ И АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ**

**Вернадская В.А., Тойкка М.А.**

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, кафедра  
термодинамики и кинетики, Санкт-Петербург, Россия.*

*e-mail: [vivlika@yandex.ru](mailto:vivlika@yandex.ru)*

Системы, в которых одновременно происходят фазовые и химические превращения, позволяют достичь существенного повышения степени конверсии реагентов, снижения энергетических затрат и экологических рисков. Широкое применение совмещенных и гибридных процессов нашли в химической технологии, особенно в области промышленных методов органического синтеза растворителей. Изучение критических явлений в системах с одновременным фазовым и химическим равновесием имеет большое значение для развития термодинамики: данные о критических явлениях в расслаивающихся реакционных системах практически отсутствуют. Критические явления оказывают влияние на кинетику химических процессов – скорость гетерогенной реакции в диффузионной области протекания перестает зависеть от состава системы.

В настоящей работе проведен синтез широко применяющегося в промышленности сложного эфира – амилацетата. Полученный эфир очищен на ректификационных колоннах. Чистота эфира составила 99,9% по массе.

Исследование растворимости и критической области проведено методом изотермического титрования, или “cloud point technique”. По результатам эксперимента построены диаграммы растворимости (треугольники Гиббса-Розебома). Выполнен сравнительный анализ данных при температурах 303.15, 318.15, 333.15 К. Установлен ход критической кривой в четверной системе.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-73-10290).*

# ЭФФЕКТ “КОФЕЙНОГО КОЛЬЦА” И ЕГО ПРОЯВЛЕНИЕ ПРИ ИСПАРЕНИИ КАПЕЛЬ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ МАРГАНЦА (II), ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ОБРАБОТАННЫХ ГАЗООБРАЗНЫМ ОЗОНОМ

Владимирова Н.И., Гуренко В.Е.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, кафедра химии  
твёрдого тела, Санкт-Петербург, Россия.*

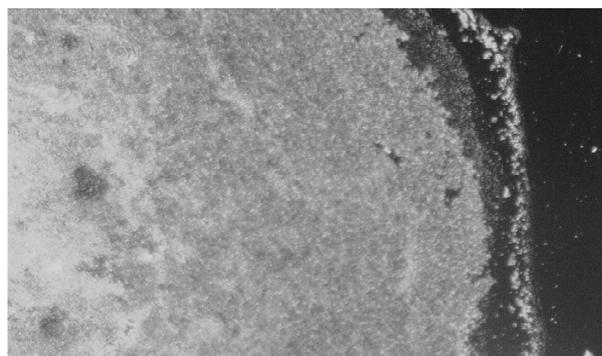
Актуальность данной темы связана с интересом к процессам, происходящим при испарении ограниченных объемов жидкостей. Этот интерес получил свое развитие после обнаружения структур кольцевого типа при испарении коллоидных капель (эффект “кофейного кольца”). В настоящее время эти исследования вылились в широкую гамму не только фундаментальных, но и прикладных исследований и новых технологий [1, 2]. Результаты исследований могут применяться для 3D печати, получения фотонных кристаллов, в медицинском анализе и т.д.

Целью настоящей работы являлось изучение эффектов, которые возникают при испарении воды из капель растворов солей марганца (II), предварительно обработанных озоном. Как известно [3, 4], в результате на поверхности раствора образуется тонкая нерастворимая пленка оксида марганца (IV), удерживаемая силами поверхностного натяжения. В настоящей работе известная методика синтеза была изменена и все эксперименты проводились с каплями растворов объемом 1-3 мкл, нанесенных на подложки кремния и фторопласта, которые после обработки озоном в течение 0,5 – 10 минут высушивались на воздухе при температуре 80°C. По нашему мнению, такой подход к синтезу может открыть возможность получения слоев оксида марганца, состоящих из нанокристаллов с новой морфологией.

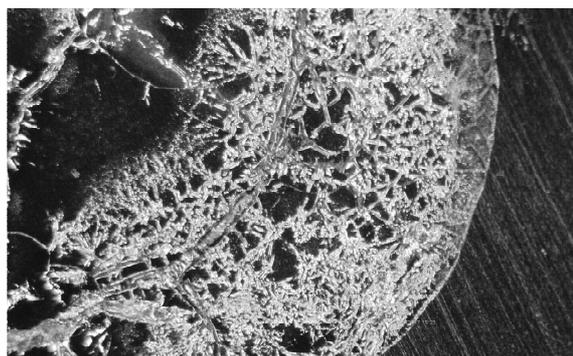
В качестве реагентов для синтеза использовались водные растворы ацетата и нитрата марганца (II) с концентрациями в диапазоне 0,1-0,00625 М и озон, генерируемый в потоке воздуха установкой OZ-1 М. Полученные образцы были исследованы методами ИК-Фурье спектроскопии, оптической и сканирующей электронной микроскопии.

Также было установлено, что после испарения таких капель на поверхности подложки образуются слои оксида марганца (рис. 1) с размерами, соответствующими размерам капель, и с толщиной в диапазоне 50-200 нм, зависящей от концентрации

раствора. Как следует из результатов СЭМ, слои образованы наностержнями диаметром 5-10 нм и длиной до 100 нм. Причем оказалось, что при высушивании капель растворов с концентрациями в диапазоне 0,00125-0,000625М образуются слои, которые на внешней границе имеют концентрические образования типа “кофейного кольца”, а при высушивании капель растворов с концентрациями 0.1-0.025М такие слои являются изотропными и имеют тенденцию к образованию микротрубок. Для объяснения наблюдаемых эффектов была высказана рабочая гипотеза, которая учитывает как окислительно-восстановительные реакции на границе раздела, так и диффузионные потоки в капле



1 а



1 б

**Рис. 1.** Изображения слоев оксида марганца, полученных в результате испарения капель раствора  $MnAs_2$  с концентрацией 0.00125М (а) и 0.1М (б), предварительно обработанных в потоке озона в течение 5 минут.

*Работа поддержана грантом РФФ № 16-13-10223.*

### **Список литературы:**

- [1] Макаров П.Г. Термогидродинамика испарения коллоидных капель, формирование и морфология осадочных структур: диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук// Москва, 2017
- [2] Jiazhen Sun, Bin Bao, Min He, Haihua Zhou, and Yanlin Song. Recent Advances in Controlling the Depositing Morphologies of Inkjet Droplets // ACS Appl. Mater. Interfaces, 2015, 7 (51), pp 28086–28099
- [3] Valeri P. Tolstoy and Larisa B. Gulina. Synthesis of Birnessite Structure Layers at the Solution–Air Interface and the Formation of Microtubules from Them // Langmuir, 2014, 30, 8366–8372

[4] V. P. Tolstoi and L. B. Gulina. Ozone Interaction with Manganese Acetate Solution. Formation of  $H_xMnO_2 \cdot nH_2O$  Layers and Microtubes Based on Them // Russian Journal of General Chemistry, 2013, Vol. 83, No. 9, pp. 1635–1639

## ИСПАРЕНИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ

$La_2O_3$ - $Y_2O_3$ - $HfO_2$  ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 2337 К

Ворожцов В.А., Столярова В. Л., Лопатин С. И.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия.

*e-mail: st011089@student.spbu.ru*

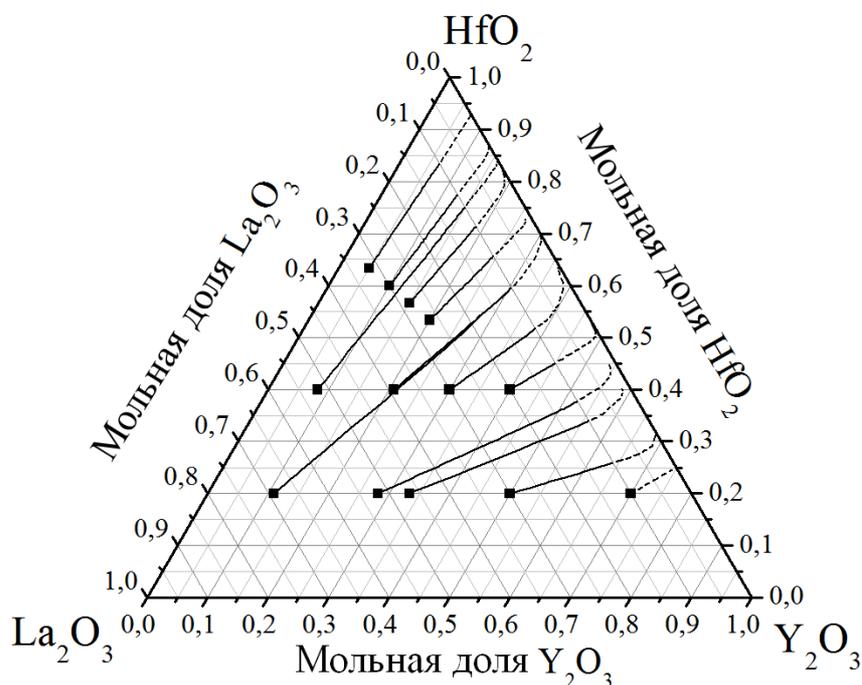
Система  $La_2O_3$ - $Y_2O_3$ - $HfO_2$  является перспективной основой для керамических материалов высшей огнеупорности, таких как формы отливки лопаток газотурбинных двигателей и термобарьерные покрытия. При высоких температурах синтеза и эксплуатации указанных материалов возможен избирательный переход компонентов в газовую фазу, что может приводить к изменению физико-химических свойств высокотемпературной керамики. Этим обстоятельством обусловлена актуальность изучения процессов испарения и термодинамических свойств системы  $La_2O_3$ - $Y_2O_3$ - $HfO_2$ , информация о которых необходима для прогнозирования физико-химических свойств этой системы в экстремальных условиях в рамках различных модельных представлений [1, 2].

Образцы керамики в системе  $La_2O_3$ - $Y_2O_3$ - $HfO_2$  были синтезированы для настоящего исследования твёрдофазным методом из соответствующих оксидов. Полученные образцы были охарактеризованы методами рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализа. Идентифицированные фазы находились в соответствии с принятыми в настоящее время фазовыми равновесиями в рассматриваемой системе.

В настоящей работе процессы испарения и термодинамические свойства образцов системы  $La_2O_3$ - $Y_2O_3$ - $HfO_2$  были изучены методом высокотемпературной масс-спектрометрии, как описано ранее [1, 3].

Было установлено, что при температуре 2337 К  $LaO$ ,  $YO$  и  $O$  являются основными формами пара над исследованными образцами. Методом полного

испарения изучена динамика изменения содержания оксидов в процессе испарения образцов при изотермической выдержке при указанной выше температуре, Рис. 1. Парциальные давления  $\text{LaO}$ ,  $\text{YO}$  и  $\text{O}$ , скорости испарения образцов и активности компонентов  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$  были определены при температуре 2337 К не только для исходных составов образцов системы  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ , но и для конденсированных фаз, образующихся после частичного избирательного испарения  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Активности  $\text{HfO}_2$  в образцах, соответствующих концентрационной области твёрдого раствора со структурой пироклора, были найдены по уравнению Гиббса-Дюгема. Рассчитанные с использованием этих данных величины энергии Гиббса смешения и избыточных энергий Гиббса в указанном твёрдом растворе свидетельствовали об отрицательных отклонениях от идеальности. С использованием полученных значений проиллюстрирована возможность применения метода Колера для расчёта термодинамических свойств твёрдого раствора со структурой пироклора в системе  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$  на основании данных о равновесиях в соответствующих бинарных системах.



**Рисунок 1.** Направления изменения содержаний компонентов в образцах при изотермической выдержке образцов при 2337 К.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ, проект № 16-03-00940.*

### **Список цитируемой литературы:**

1. Stolyarova V.L. Mass spectrometric thermodynamic studies of oxide systems and materials. // *Russ. Chem. Rev.* 2016. V. 85. N. 1. P. 60-80. DOI: 10.1070/RCR4549.
2. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Vorozhtcov V.A. High temperature mass spectrometric study of ceramics based on hafnia for protective coatings for spacecrafts. // *Conference materials of 2-nd International Conference "Innovations in Mass Spectrometry: Instrumentation and Methods"* 7-11 November 2016. P. 45.
3. Kablov E.N., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Vorozhtcov V.A., Karachevtsev F.N., Folomeikin Y.I. High-temperature mass spectrometric study of the vaporization processes and thermodynamic properties in the Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- HfO<sub>2</sub> system. // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2017. V. 31. N. 13. P. 1137-1146. DOI: 10.1002/rcm.7892.

## **СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ ЯДРО-ОБОЛОЧКА Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> ДЛЯ БИМЕДИЦИНСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ.**

**Галиуллина Л.Ф., Пономарева А.Н.**

*Санкт-Петербургский государственный университет, институт химии  
кафедра химии твердого тела, Санкт-Петербург, Россия*

Использование магнитных наночастиц охватывает широкий спектр применения, такие как магнитные чернила для банковских чеков, магнитные носители записи информации, но наиболее перспективным применением считается их использование в качестве магнитоконтрастных веществ и терапевтических агентов при лечении рака. Каждое потенциальное применение требует, чтобы магнитные наночастицы обладали различными свойствами. Так, для биомедицинского применения предпочтительным является использование частиц, обладающих суперпарамагнитными свойствами при комнатной температуре. Кроме того, для применения в биологии, медицинской диагностике и терапии магнитные частицы должны быть стабильными в водных растворах при нейтральном pH и в физиологических жидкостях. С этой целью частицы часто покрывают инертной оболочкой, образуя так называемые частицы ядро-

оболочка (core-shell). В качестве оболочки был выбран оксид кремния ввиду его инертности, устойчивости и биосовместимости.

Цель данной работы состояла в получении наночастиц «ядро-оболочка»  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ , анализе физико-химических свойств и структуры полученных образцов для использования подобных материалов в создании магнито-контрастных веществ. В ходе работы была исследована стабилизирующая способность следующих агентов: полиэтиленгликоль, олеиновая и лимонные кислоты, из которых наилучшие результаты показала лимонная кислота. Была модифицирована методика синтеза наночастиц магнетита с использованием лимонной кислоты, суть которой заключалась в поддержании постоянства pH реакционной смеси на стадии образования магнетита. Для анализа формы и распределения частиц по размерам использовались методы сканирующей электронной микроскопии и динамического рассеяния света, по результатам которых нам удалось получить сферические наночастицы размером от 4 нм. Анализ магнитных свойств проводился с помощью вибромагнитометра Фонера. В ходе этого анализа были получены кривые намагничивания, на основе которых была определена максимальная намагниченность образцов. Также образцы исследовались методом Мёссбауэровской спектроскопии для изучения их фазового состава. В ходе работы определены условия получения агрегативно-устойчивых структур в водной среде, что было подтверждено измерением pH изоэлектрической точки полученного нанокомпозита.

Таким образом, нами были получены наночастицы ядро-оболочка  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ , обладающие суперпарамагнитными свойствами и являющиеся стабильными в водной среде.

Исследования образцов проводились в ресурсных центрах «Инновационные технологии композитных наноматериалов», «Оптические и лазерные методы исследования вещества» и междисциплинарном ресурсном центре по направлению «Нанотехнологии» Научного парка СПбГУ.

### **Список цитируемой литературы:**

1. *Battle X and Labarta A 2002 J. Phys. D: Apply. Phys. 35 R15*

2. Zhao Yuanbi , Qiu Zumin and Huang Jiaying , Chin. J. Preparation and Analysis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Magnetic Nanoparticles Used as Targeted-drug Carriers. // 2008. Chem. Eng., V. 16, No. 3

**ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И ДИСПЕРСНОСТЬ НАНОРАЗМЕРНЫХ  
ПРЕКУРСОРОВ 9CaO-91ZrO<sub>2</sub> (мол. %), ПОЛУЧЕННЫХ  
ИЗ ВОДНО-АЦЕТОННОГО (7 ОБ. %) РАСТВОРА**

**Грега М.Е., Курапова О.Ю.**

*Санкт-Петербургский государственный Университет, Институт химии,  
кафедра физической химии, Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: demolisher1425@gmail.com*

Наноразмерные прекурсоры широко применяются для изготовления керамики, используемой в качестве твердого электролита (ТЭ) в различных электрохимических устройствах: датчиках полноты сгорания топлива (лямбда зонды), твердооксидных топливных элементах и т.д. Центральной же проблемой, связанной с получением современных анионпроводящих керамик для ТЭ с заданными свойствами, является поиск способов снижения агломерации наноразмерных порошков на основе диоксида циркония. В настоящее время для обеспечения агрегативной устойчивости наносистем чаще всего применяют стабилизаторы – поверхностно-активные вещества (ПАВ). Однако их удаление связано с рядом проблем. Ацетон может играть роль ПАВ, который легко удаляется из системы при дегидратации. В связи с этим, целью данной работы стало изучение взаимосвязи состава раствора и физико-химических свойств наноразмерных прекурсоров итогового состава 9CaO–91ZrO<sub>2</sub> (мол. %), а именно процессов фазообразования, изменения размеров кристаллитов и агломератов в порошках с температурой прокаливания.

Гель итогового состава 9CaO–91ZrO<sub>2</sub> (мол. %) получали методом золь-гель синтеза в варианте обратного соосаждения из 0,1 М раствора исходных солей ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·5,5H<sub>2</sub>O, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. Осаждение аморфных гидроксидов проводили из водно-ацетонного раствора. На основании предварительных исследований была выбрана добавка 7 об. %

ацетона. Осадителем выступал 1 М водный раствор аммиака,  $T=1-2^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH}=9-10$  ед. Далее, промытый до нейтральной среды, осадок гидроксидов подвергли дегидратации с помощью лиофильной сушки (Labconco, 11 chamber, USA, 0.018 мм.рт.ст., 24 ч.). Полученные аморфные образцы прокаливали при разных температурах ( $200^{\circ}\text{C}$ ,  $400^{\circ}\text{C}$ ,  $600^{\circ}\text{C}$ ,  $800^{\circ}\text{C}$ ,  $1000^{\circ}\text{C}$ ,  $1100^{\circ}\text{C}$ ) в течение 2-х часов, чтобы впоследствии проследить термоэволюцию системы. Образцы, полученные в ходе работы комплексно исследовали следующими методами: синхронный термический анализ (СТА, калориметр STA 409 C/4/G Jupiter, NETZSCH) – для определения температур и типа фазовых превращений (эндо, экзо-); снятие изотерм адсорбции–десорбции по БЭТ (ASAP 2020MP, Micromeritics) – для получения данных об удельной площади с использованием азота в качестве адсорбируемого вещества; рентгенофазовый анализ (РФА, SHIMADZU XRD-6000,  $\text{Cu-K}_{\alpha}$  излучение,  $\lambda=1,54 \text{ \AA}$  при комнатной температуре) – для установления фазового состава. Оценку размеров кристаллитов проводили по формуле Шеррера.

На основании полученных в работе данных были получены следующие выводы: было установлено, что осаждение из раствора, содержащего 7 об.% ацетона, способствует получению прекурсора с микропористой структурой и относительно низкой удельной площадью  $110.2 \text{ м}^2/\text{г}$ . Доказано, что протяженная область существования кубического твердого раствора на основе диоксида циркония, а именно  $600-1100^{\circ}\text{C}$ , обусловлена высокой дисперсностью прекурсора и наноразмерными кристаллитами во всем изученном интервале температур. Показано, что степень сформированности твердого раствора возрастает с увеличением температуры.

### ***Благодарности.***

*Исследования термоэволюции методом СТА проведены с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ ТКМИ.*

*Исследования микроструктуры проведены с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ Инновационные технологии композитных наноматериалов.*

# ИЗОТЕРМИЧЕСКОЕ МАРТЕНСИТНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ В СПЛАВЕ TiNi

Иванов А.И.<sup>1</sup>, Демидова Е.С.<sup>1</sup>, Реснина Н.Н.<sup>1</sup>, Беляев С.П.<sup>1</sup>, Андреев В.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>ООО "Промышленный центр МАТЭК-СПФ", Москва, Россия

*e-mail: st033007@student.spbu.ru*

Термоупругие мартенситные превращения относятся к фазовым переходам первого рода и характеризуются атермической кинетикой. Однако работы последних 10 лет показывают, что при некоторых условиях этот переход может наблюдаться и при постоянной температуре, т.е. в изотермических условиях. Как правило, изотермическое превращение имеет место при выдержке сплава в интервале температур мартенситного переходов, определенном при непрерывном охлаждении и нагревании. Вместе с тем имеются отдельные работы, в которых изотермический переход был обнаружен в сплавах с памятью формы при выдержке в предмартенситной области температур, т.е. при температурах превышающих температуру начала образования мартенситной фазы при охлаждении. Целью данной работы явилось изучение особенностей проявления мартенситного превращения в сплаве TiNi при изотермических выдержках внутри и вне интервала мартенситного превращения и описание его кинетики.

Образцы сплава  $Ti_{49.3}Ni_{50.7}$  после закалки от температуры  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$  в воде, испытывали прямой мартенситный переход  $B2 \rightarrow B19'$  при охлаждении при температурах  $M_n = -60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $M_k = -77\text{ }^{\circ}\text{C}$ , и обратный переход  $B19' \rightarrow B2$  при нагревании при температурах  $A_n = -30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $A_k = -16\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Образцы выдерживали в интервале температур  $M_n + \Delta T$  и нагревали через температурный интервал обратного мартенситного перехода. Величину  $\Delta T$  варьировали от  $+6$  до  $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$  и длительность выдержки меняли от 0,5 до 120 мин. Объемную долю сплава, перетерпевшего мартенситный переход в изотермических условиях, определяли как отношение тепла, выделившегося при нагревании после выдержки, к теплу, выделившемуся при нагревании после охлаждения. Полученные результаты показали, что  $B19'$  фаза образуется в изотермических условиях при выдержках как вне, так и внутри температурного интервала мартенситного перехода. Максимальная доля сплава, который может перейти в мартенситное состояние,

составляет 40% и наблюдается при выдержках при температуре  $M_n$ . При увеличении выдержки, доля мартенсита увеличивается до некоторого предельного значения, которое тем меньше, чем больше значение  $|\Delta T|$ . Показано, что кинетика изменения объемной доли сплава, испытывавшего мартенситное превращение в изотермических условиях, может быть описана уравнением Аврами.

## ГАЛОГЕННЫЕ СВЯЗИ В СОЛЬВАТЕ ХЛОРИДНОГО PANT КОМПЛЕКСА ПЛАТИНЫ(II) С ДИИОДМЕТАНОМ

Иванов Д. М., Новиков А. С.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*

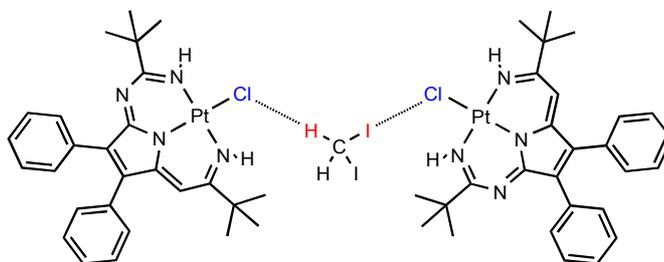
*e-mail: dan15101992@gmail.com*

Галогенные связи (ГС) – один типов нековалентных взаимодействий, которые эффективно используются в качестве инструмента в инженерии кристаллов.[1] Среди галогенметанов в качестве доноров ГС по отношению к координированным и свободным галогенидам больше всего изучались  $CBr_4$ ,  $CH_3$ ,  $CHBr_3$  и  $CFBr_3$ . Тем временем диодметан ( $CH_2I_2$ ) в качестве донора ГС изучался очень мало.

В нашей предыдущей работе мы показали [2], что 1,3,5,7,9-пентаазанона-1,3,6,8-тетраенатные хлоридные комплексы платины(II) (PANT) могут кристаллизоваться из  $CH_2Cl_2$  или  $CH_2Br_2$  с образованием соответствующих сольватов, содержащих ГС  $C-X\cdots Cl-Pt$  ( $X = Cl, Br$ ) между галогенметаном и координированным хлоридом.

В настоящем исследовании мы обнаружили, что диодметан также может образовать сольват с одним из PANT комплексов **1**, образуя сольват  $1 \cdot \frac{1}{2}CH_2I_2$ . Данные РСА на монокристалле показали наличие  $H_2C(I)-I\cdots Cl-Pt$  ГС и водородных связей  $I_2C(H)-H\cdots Cl-Pt$ , которые соединяют одну молекулу  $CH_2I_2$  и две молекулы **1** в гетеротримерный кластер (Рис. 1).

Природа этих взаимодействий также была изучена теоретически, что позволило подтвердить их наличие и оценить энергию данных взаимодействий в диапазоне от 2.2 до 2.5 ккал/моль.



**Рис. 1** Структура гетеротримерного кластера в  $1\cdot\frac{1}{2}\text{CH}_2\text{I}_2$ .

*Работа была выполнена при поддержке РФФИ (грант № 16-33-00212).*

**Список цитируемой литературы:**

1. Cavallo, G. et al. // *Chem. Soc. Rev.* **39**, 3772 (2010).
2. Ivanov, D. M., Novikov, A. S., Starova G. L., Haukka M. & Kukushkin, V. Y. // *CrystEngComm* **18**, 5278 (2016).

**ОСОБЕННОСТИ ДИНАМИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ И РАЗРУШЕНИЯ  
В ВОЛНОВОМ ПОЛЕ КЛЕЙНА-ГОРДОНА**

**Игушева Л.А.**

*Санкт-Петербургский государственный университет, математико-механический  
факультет, кафедра теории упругости, Санкт-Петербург, Россия*

*e-mail:st040152@student.spbu.ru*

Взаимодействие элементов конструкций с упругим основанием часто встречается в современном мире. Например, является очень актуальным изучение нанокompозитов с включениями в виде волокон. Такие нанокompозиты обладают удивительными механическими характеристиками, в частности высоким пределом прочности и большим значением модуля Юнга. Такие результаты достигаются благодаря связи между матрицей полимера и включениями. В макром мире одним из примеров является установка свай в строительстве. При этом очень важно знать какие нагрузки и перемещения возникают при этом процессе в свае.

Выше описанные процессы в некоторых случаях можно моделировать задачей взаимодействия стержня с окружающей его упругой средой, который совершает

продольные колебания. Именно такая модель рассмотрена в этой работе: стержень с постоянным поперечным сечением совершает продольные колебания. Со стороны среды на стержень действуют силы сопротивления прямо пропорциональные перемещению.

В результате проделанной работы составлено уравнение продольных колебаний стержня, взаимодействующего с упругой средой, которое оказывается известным уравнением Клейна-Гордона. Найдено решение этого уравнения, вычислены перемещения и напряжения, возникающие в стержне при динамическом нагружении. Затем рассмотрены распространение и отражение волны от свободной границы стержня конечной длины.

Рассмотрено несколько частных случаев, как распространяются волны в зависимости от нагружающей силы. А именно, обнаружено, что при небольших значениях коэффициента сопротивления среды, напряжение в стержне может достигать больших значений по сравнению с исходной нагрузкой. Более того, найдена зависимость поведения стержня от частоты возмущающей нагрузки. При больших значениях частоты мы можем наблюдать колебания стержня, при маленьких – волны стремительно гаснут. В задаче отражения волны от свободного конца стержня показана возможность эффекта откольного разрушения. Отмечены особенности, отличающие данный процесс от классического случая.

## **ЭКСИТОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ОРГАНО-ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОСТРУКТУР: ПЛЕНКИ ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ НА ПОДЛОЖКЕ ИЗ СУЛЬФИДА КРЕМНИЯ**

***Королькова К.А., Селькин А.В.***

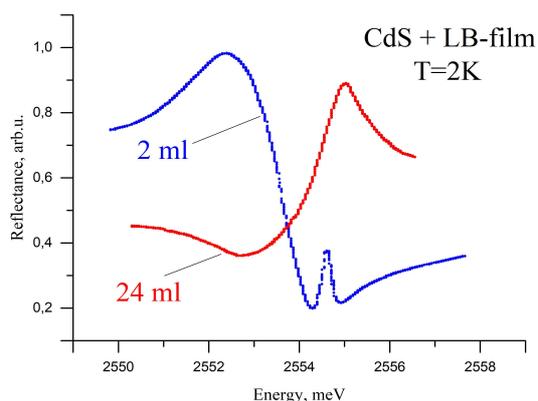
*Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет,  
кафедра физики твердого тела, Санкт-Петербург, Россия*

*e-mail: Ksenia.korolikova@gmail.com*

В последние десятилетия все больше внимания уделяется органо-полупроводниковым структурам [1], обладающим перспективными физическими и функциональными

свойствами [2]. В этой связи в настоящей работе изучены низкотемпературные экситонные спектры отражения света от кристаллов сульфида кадмия с нанесенными на их поверхность ленгмюровскими пленками, изготовленными на основе 4-нитро-4'-N-октадециламиноазобензола.

Выполнен теоретический анализ полученных экспериментальных спектров с учетом эффектов пространственной дисперсии и безэкситонного приповерхностного переходного («мертвого») слоя. По мере увеличения толщины пленки (до 36 монослоев (мл)) спектры испытывают радикальные качественные изменения (Рис.1), которые связаны как с объемными характеристиками контактирующих материалов, так и со свойствами интерфейса «пленка-кристалл». Сделан вывод о высоком оптическом качестве изготовленных структур и возможности их дальнейшего изучения в плане поиска новых эффектов, обусловленных фундаментальными механизмами взаимодействия экситонов с органо-полупроводниковыми интерфейсами.



**Рис.1.** Экспериментальные спектры отражения от ленгмюровской пленки разной ТОЛЩИНЫ

**Список цитируемой литературы:**

1. V.M. Agranovich // 25<sup>th</sup> Int. Symp. «Nanostructures: Physics and Technology» Proceedings, p. 313-315 (2017)
2. S. Uchida, V.T. Chitnis, H. Furuhashi // Molecular Organization of Nonlinear Organic Films Laminated by Langmuir-Blodgett Method, Mat Science, p. 115-122 (2005)

**ИЗУЧЕНИЕ ИНТЕРКАЛЯЦИИ МЕТИЛАМИНА В МЕЖСЛОЕВОЕ  
ПРОСТРАНСТВО ПРОТОНИРОВАННЫХ СЛОИСТЫХ  
ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ТИТАНАТОВ  $\text{HLnTiO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ )**

**Курносенко С.А.**

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*

*e-mail: serega.wot@mail.ru*

Научный руководитель: к.х.н. Силуков Олег Игоревич, кафедра химической термодинамики и кинетики, Институт химии СПбГУ

Структура перовскитоподобных титанатов вида  $\text{ALnTiO}_4$  ( $\text{A}$  = щелочной металл,  $\text{Ln} = \text{La}$  или лантаноид), относящихся к фазам Раддлесдена-Поппера, характеризуется полным упорядочением катионов  $\text{A}$  и  $\text{Ln}$  между двумя межслоевыми пространствами, разделяющими блоки со структурой перовскита. Соответствующие протонированные формы  $\text{HLnTiO}_4$  могут быть получены путем ионного обмена в водных растворах кислот [1]. Они могут быть использованы как исходные соединения в различных реакциях ионообмена, пиролиза, интеркаляции и графтинга.

Продукты интеркаляции органических оснований в межслоевое пространство перовскитоподобных оксидов представляют интерес как прекурсоры в расщеплении последних на монослои – наноразмерные объекты, обладающие большой удельной поверхностью и, как следствие, являющиеся перспективными катализаторами, фотокатализаторами и материалами для электроники [2].

Однако на данный момент интеркаляционная активность слоистых титанатов в реакциях с органическими основаниями изучена недостаточно. В частности, в литературе отсутствует информация о возможности синтеза органо-неорганических гибридных производных на основе титанатов  $\text{HLnTiO}_4$ .

В настоящем исследовании рассматривается получение метиламиновых производных на основе  $\text{HLnTiO}_4$ , а также изучаются их свойства. Особое внимание уделено выбору оптимальных условий синтеза, их влиянию на структуру продуктов и вопросу термической стабильности полученных соединений.

### **Список цитируемой литературы:**

1. S. Byeon, J.-J. Yoon, S.-O. Lee. *A New Family of Protonated Oxides  $H\text{LnTiO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$  and  $\text{Gd}$ )* // *J. Solid State Chem.*, vol. 127, no. 1, pp. 119–122, Nov. 1996
2. V. Nicolosi, M. Chhowalla, M. G. Kanatzidis, M. S. Strano, J. N. Coleman. *Liquid Exfoliation of Layered Materials* // *Science*, vol. 340, no. 6139, pp. 1226419–1226419, Jun. 2013

## **МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИИ АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЛЕНТ ИЗ СПЛАВА С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СПИНИНГОВАНИЯ**

**Кусакина Ю.В.**

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*

Разработка новых функциональных микроэлементов, обеспечивающих эффективную работу всевозможных устройств является одной из основных задач современной науки. Одним из наиболее важных направлений является создание устройств, срабатывающих циклически, например, термомеханических приводов из сплавов с памятью формы (СПФ). Для многократного приведения в действие устройств с элементами из СПФ их необходимо многократно деформировать. В термомеханических приводах эту функцию выполняет упругий контрэlement, например, стальная пружина. При этом возникают задачи, связанные с необходимостью соединения упругого элемента и элемента из сплава с памятью формы, необходимостью равномерного изменения температуры по всему объему устройства и т.д. При создании миниатюрных устройств размещение упругого контрэlementа может вызывать существенные проблемы. Возможным решением этой проблемы является использование аморфно-кристаллических лент, полученных закалкой методом спиннингования сплавов непосредственно при затвердевании расплава [1]. Ленты, полученные таким способом, представляют собой двухслойный композит, кристаллический слой которого при нагревании демонстрирует эффект памяти формы, а аморфный выступает в роли упругого контрэlementа,

способствующего накоплению деформации при охлаждении.

В настоящей работе выполнено моделирование деформации аморфно-кристаллической ленты при нагревании и охлаждении с учетом наличия в слое из сплава с памятью формы предварительных растягивающих напряжений, возникающих при кристаллизации. При построении модели использовали методы механики деформируемого твердого тела и феноменологический подход для описания поведения слоя из сплава с памятью формы. Учитывали начальную кривизну аморфно-кристаллической ленты, связанную с технологическим процессом изготовления. Получена зависимость обратимой деформации от относительной толщины функционального слоя из СПФ. Результаты моделирования находятся в хорошем качественном соответствии с данными прямых наблюдений.

Автор выражает благодарность профессору СПбГУ А.Е. Волкову, доценту СПбГУ М.Е. Евард и доценту НИЯУ «МИФИ» А.В. Шелякову за помощь в работе и обсуждение полученных результатов.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 16-01-00335.*

#### **Список цитируемой литературы:**

1. Шеляков А.В., Ситников Н.Н., Менушенков А.П. Формирование обратимого эффекта памяти формы в сплаве TiNiCu методом спиннингования // Известия РАН. Сер. физическая 2015. Т. 79. N 9. С. 1281–1287.

## **МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДОРНОВАНИЯ МУФТЫ ИЗ СПЛАВА С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОГРАММНОГО ПАКЕТА COMSOL MULTIPHYSICS**

**Лапина Т.А.**

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*

*e-mail: tatia.lapina@gmail.com*

Одной из наиболее перспективных областей применения сплавов с памятью формы

(СПФ) в технике являются термомеханические соединения. Чтобы усовершенствовать процесс разработки и изготовления таких соединений необходимо применять подходящие методы расчетов. Одной из основных операций в технологии подготовки и сборки термомеханических соединений является дорнование (расширение) внутреннего диаметра муфт, изготовленных из СПФ. В данной работе процесс дорнования муфты моделируется при помощи вычислительного пакета COMSOL Multiphysics.

Дорнование происходит при температуре ниже температуры окончания мартенситного перехода, когда муфта полностью находится в мартенситном состоянии. При такой температуре диаграмма деформирования СПФ выглядит так же, как диаграмма деформирования упруго-пластического материала с упрочнением. Поэтому была подобрана следующая функция упрочнения, связывающая напряжения  $\sigma$  и деформации  $\varepsilon$ :

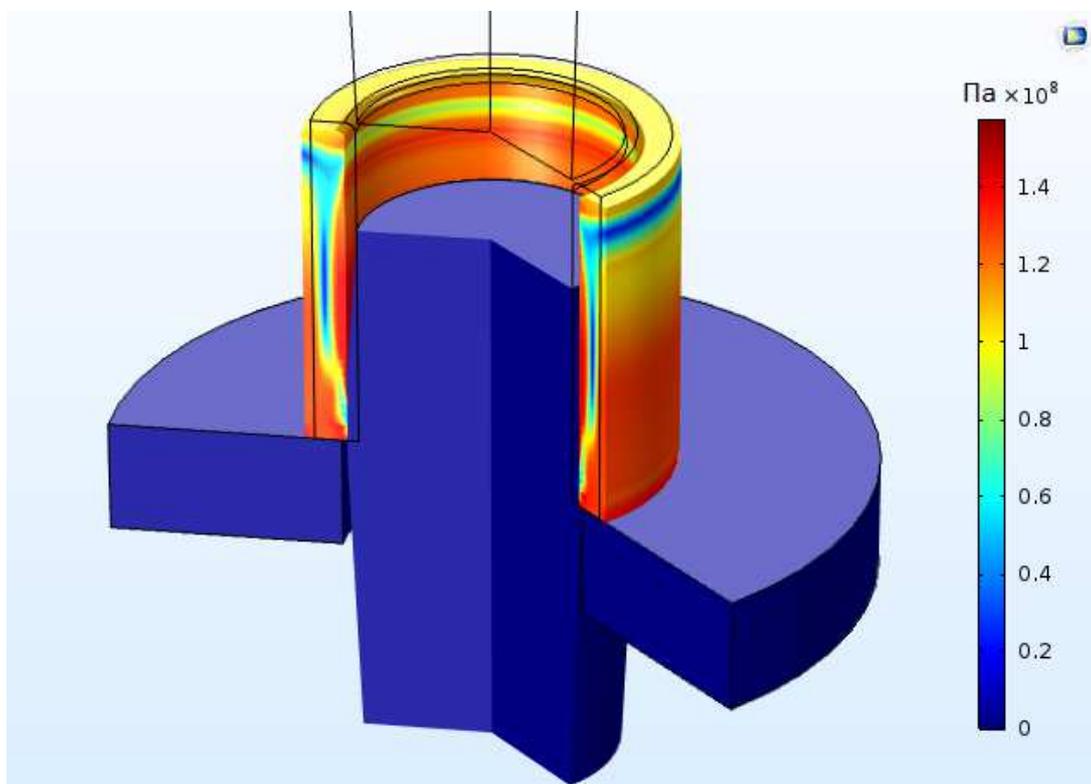
$$\sigma = 60\varepsilon + 95(1 - e^{-4.2\varepsilon}) + \frac{10}{1+55(\varepsilon-0.33)^2} - 1.4307175$$

Такие значения параметров позволили получить диаграмму напряженно-деформированного состояния сплава, соответствующую экспериментальным данным для СПФ TiNi с модулем Юнга  $E = 30$  ГПа, фазовым пределом текучести  $\sigma^{ph} = 100$  МПа и коэффициентом упрочнения  $H = 10$  ГПа. Предполагалось, что разгрузка происходит по линейному закону.

Моделирование дорнования муфты длиной 30 мм, имевшей внутренний диаметр  $d_i = 22.5$  мм и внешний диаметр  $d_o = 30$  мм. Диаметр дорна  $d_m$ , который был больше  $d_i$ , варьировался.

На рисунке 1 представлено распределение интенсивности напряжений (напряжение Мизеса) в процессе дорнования. Темные синие элементы – дорн и поддерживающая опора.

Получены зависимости остаточного внутреннего диаметра муфты и остаточного напряжения на внутренней поверхности муфты от геометрических параметров дорна, определены оптимальные параметры.



**Рис. 1.** *Распределение интенсивности напряжений (напряжение Мизеса) в процессе дорнования.*

*Автор приносит благодарность профессору СПбГУ А.Е. Волкову, доцентам СПбГУ Е.Б. Воронковой и М.Е. Евард за помощь в работе и обсуждение результатов.*

*Исследования проведены с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ «Вычислительный центр».*

## **РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКОГО ПОЛИИМИДА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ЭНДОФУЛЛЕРЕНОМ**

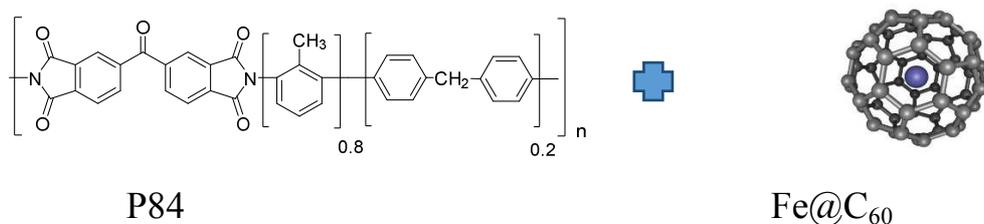
**Ларкина А. А., Путинцева М.Н., Пулялина А.Ю.**

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*

Мембранные методы разделения в настоящее время активно интегрируются в промышленность ввиду возможного энерго- и ресурсосбережения, а также экологической чистоте. Первапарация или процесс испарения через мембрану

позволяет разделять жидкие среды, образующие азеотропные или термически неустойчивые смеси, что является экономически выгодным. Чтобы повысить эффективность метода, ведется активный поиск новых мембранных материалов, обладающих улучшенными свойствами.

В данной работе объектами исследования являются мембраны на основе полимерных нанокомпозитов, в которых в матрицу ароматического сополиимида P84 содержащего внедрено различное содержание эндометаллофуллерена Fe@C<sub>60</sub>:



**Рис.1.** Схема композита P84/ Fe@C<sub>60</sub>.

P84 является коммерчески доступным сополиимидом, обладающим высоко механической прочностью и химической стойкостью. В качестве разделяемой смеси была выбрана система метанол-метилацетат. Данная задача возникает во многих технологических процессах, в частности при производстве уксусная кислота, уксусного ангидрида, н-бутилацетата и т.д.

Структура и физические свойства полученных мембран были исследованы методом СЭМ (сканирующая электронная микроскопия) и в ходе термомеханических испытаний. Разработанные мембраны показали высокие прочностные показатели, что позволило использовать их в процессах первапарации. Модификация P84 частицами эндометаллофуллерена Fe@C<sub>60</sub> увеличивают разделительные способности мембран. В ходе анализа массопереноса было выявлена оптимальная концентрация частиц эндометаллофуллерена Fe@C<sub>60</sub>, внедренных в матричный полимер, отвечающая максимальной эффективности разделения смеси метанол/метилацетат.

### **Благодарность:**

*В ходе исследования было использовано оборудование Ресурсных Центров Санкт-Петербургского государственного университета, а именно Междисциплинарного РЦ по направлению "Нанотехнологии" и Образовательного РЦ по направлению Химия.*

# ВЭЖХ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕРОПЕНЕМА В БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ДИСПЕРСИОННЫМ МИКРОКОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ

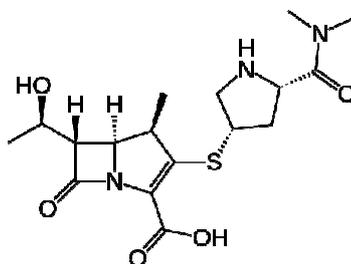
Лебединец С.А., Почивалов А. С., Вах. К.С., Булатов А.В.

*Санкт-Петербургский государственный университет,*

*Санкт-Петербург, Россия*

*e-mail: sonyalebedinets@yandex.ru*

Меропенем (рис. 1) – антибиотик группы карбапенемов, обладающий высокой антимикробной активностью и широко используемый при лечении сложных инфекционных заболеваний. При применении меропенема в терапии предпочтителен постоянный контроль его содержания в биологических жидкостях пациентов (моча, плазма крови) с целью регулирования режимов дозирования лекарственных препаратов. Учитывая, что концентрации меропенема в биологических жидкостях низкие, а сама матрица может оказывать отрицательное влияние на анализ, эффективные методы предварительного концентрирования и извлечения аналита из матрицы пробы являются неотъемлемой частью его определения.



**Рис.1.** Химическая структура меропенема.

Для определения меропенема в биологических жидкостях был разработан инструментальный метод, основанный на сочетании ВЭЖХ и дисперсионной микроэкстракции. Дисперсионная микроэкстракция подразумевает использование вспомогательного полярного вещества-диспергатора, которое хорошо смешивается как с водной, так и с органической фазой. Диспергатор способствует увеличению площади массообмена между фазами и быстрому наступлению равновесия в системе, что в свою очередь увеличивает производительность анализа. В качестве экстрагента впервые использовали первичный амин. Октиламин в водной среде образует мицеллярную

фазу. Однако, при использовании стандартных диспергаторов, таких как метанол, ацетонитрил, ацетон, был замечен эффект разрушения мицеллярной фазы и образования собственной фазы амина.

Были исследованы параметры, влияющие на эффективность экстракции, такие как объем экстрагента, тип и объем диспергатора, время проведения экстракции. Диапазон определяемых концентраций составил 0.05 – 50 мг/л.

## **СИНТЕЗ И МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ $\text{LaCr}_{0.33x}\text{Mn}_{0.67x}\text{Al}_{(1-x)}\text{O}_3$ .**

**Левашова Е.Ю., Федорова А.В.**

*Санкт-Петербургский государственный университет, институт химии, кафедра  
общей и неорганической химии, Санкт-Петербург, Россия*

*e-mail:st055679@student.spbu.ru*

Манганиты лантана со структурой перовскита состава по-прежнему привлекают внимание исследователей. Это в первую очередь связано с обнаружением у допированных оксидов эффекта колоссального магнитосопротивления (КМС), суть которого заключается в резком падении сопротивления материала при наложении внешнего магнитного поля. Величины КМС определяются составом сложного оксида и в зависимости от природы и концентрации вводимых добавок могут принимать различные значения. В настоящее время не существует единой теории, позволяющей связать состав оксидной керамики с величинами магнитных характеристик. Эффект КМС является кооперативным и обусловлен обменными взаимодействиями между парамагнитными атомами, поэтому исследование сложных оксидов с целью выявления влияния природы химических элементов на магнитные свойства материала зачастую затруднено. Наиболее полную информацию о состоянии атомов переходного элемента и характере обменных взаимодействий дает метод магнитного разбавления, основанный на исследовании магнитных свойств твердых растворов изоморфного замещения.

В данной работе исследуются магнитные свойства твердых растворов со структурой перовскита состава  $\text{LaCr}_{0.33x}\text{Mn}_{0.67x}\text{Al}_{(1-x)}\text{O}_3$  ( $x=0,05; 0,10; 0,15$ ).

Для приготовления твердых растворов  $\text{LaCr}_{0.33x}\text{Mn}_{0.67x}\text{Al}_{(1-x)}\text{O}_3$  использовался стандартный керамический метод синтеза. В ходе синтеза стехиометрические количества  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  гомогенизировались в течение 1 часа, затем проводилось таблетирование с последующим прокаливанием в течение 50 часов при температуре  $1450^\circ\text{C}$ . Время синтеза устанавливалось по неизменности магнитной восприимчивости от времени прокаливания.

Фазовый состав образцов устанавливался с помощью метода рентгенофазового анализа (РФА), который проводился в Ресурсном центре СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования». По данным РФА твердые растворы  $\text{LaCr}_{0.33x}\text{Mn}_{0.67x}\text{Al}_{(1-x)}\text{O}_3$  с  $x=0,05$  и  $0,10$  имеют структуру перовскита и практически не содержат примесей. Увеличение уровня допирования до  $x=0,15$  на данный момент не позволило получить однофазный образец керамическим методом синтеза.

Для полученных однофазных твердых растворов по методу Фарадея измерены значения магнитной восприимчивости в интервале температур  $77\text{-}400\text{K}$ , на основании которых рассчитаны значения молярной магнитной восприимчивости, а также оценены значения парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости с учетом двух парамагнитных атомов, входящих в структуру перовскита. Анализ температурных зависимостей магнитной восприимчивости исследованных твердых растворов показал наличие ферромагнитного характера обменных взаимодействий дальнего порядка.

#### ***Список цитируемой литературы:***

1. Kanta Ono, S. Nakazono, T. Kihara, Y. Nakamura, M. Miyayama, H. Fujioka, M. Oshima, T. Koide // Physica B, Vol., 2000, 284-288, pages 1420-1421.

## СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

$\text{CaCu}_3\text{Ti}_{3,95}\text{Ga}_{0,05}\text{O}_{12}$  и  $\text{CaGa}_{0,05}\text{Cu}_{2,95}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ .

Левашова Е.Ю., Федорова А.В.

*Санкт-Петербургский государственный университет, институт химии,  
кафедра общей и неорганической химии, Санкт-Петербург, Россия*

Сложные оксиды d-металлов в последнее время привлекают большое внимание исследователей, как перспективные материалы с большим разнообразием физико-химических свойств. Одним из практически важных материалов является  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (ССТО), обладающий аномально высокими значениями диэлектрической проницаемости в широком температурном интервале. Кроме внешних факторов, таких как микроструктура материала, условия получения и прочие свойства оксидной керамики существенным образом определяются составом материала. Известно, что введение в кристаллическую структуру тех или иных допирующих элементов может привести к кардинальным изменениям свойств функциональной керамики. Однако вопрос влияния природы химических элементов, образующих структуру сложного оксида, до сих пор остается неустановленным. В литературных источниках встречаются работы, направленные на попытку варьирования свойств ССТО путём введения в кристаллическую решетку атомов галлия.

В данной работе осуществлялась попытка допирования  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  атомами галлия в позиции меди и позиции титана. Для синтеза исследуемых сложных оксидов использовали стандартную керамическую методику. В ходе синтеза стехиометрическая смесь из  $\text{CuO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaCO}_3$  гомогенизировалась в течении часа с последующим таблетированием и высокотемпературным прокаливанием при температуре  $1050^\circ\text{C}$  в течении 50 часов до получения однофазных образцов. Таким образом были получены сложные оксиды  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{3,95}\text{Ga}_{0,05}\text{O}_{12}$  и  $\text{CaGa}_{0,05}\text{Cu}_{2,95}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . Фазовый состав полученных образцов определялся с помощью метода рентгенофазового анализа (РФА) в Ресурсном центре СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования».

Результаты РФА показали, что при замещении в структуре ССТО атомов меди и титана на галлий образуются однофазные образцы, относящиеся к кубической

сингонии (Im-3) и соответствующие структуре ССТО. При этом в образце  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{3,95}\text{Ga}_{0,05}\text{O}_{12}$  обнаружена небольшая примесь  $\text{CuO}$ .

Несмотря на то, что ионные радиусы  $\text{Cu}^{2+}$  (0,57 Å) /  $\text{Ga}^{3+}$  (0,47 Å) отличаются гораздо больше, чем  $\text{Ti}^{4+}$  (0,605 Å)/ $\text{Ga}^{3+}$  (0,62 Å), структура ССТО в  $\text{CaGa}_{0,05}\text{Cu}_{2,95}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  образуется лучше. Следовательно, допирование  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  в позиции меди является более перспективным.

### **Список цитируемой литературы:**

1. J. Jumpang, T. Yamwong, S. Maensiri // *Ceramics International*-2013-V. 39, pages 1057-1064.

## **МАКРОСКОПИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ФУНКЦИОНАЛЬНО-МЕХАНИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ СПЛАВА С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ**

**Люльчак П.С.**

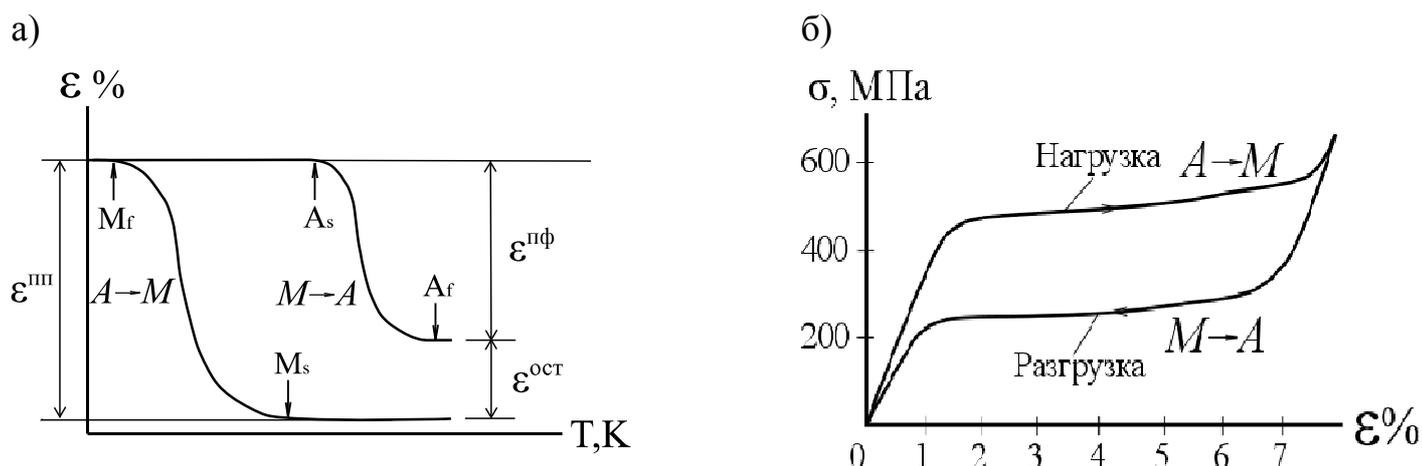
*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*

В настоящее время большой интерес для фундаментальной науки и практических применений представляет разработка методов расчета поведения функциональных материалов, в частности сплавов с памятью формы (СПФ), испытывающих фазовое превращение высокотемпературной фазы аустенит (А) в низкотемпературную мартенситную фазу (М) и обладающих нетипичными свойствами по сравнению с конструкционными материалами: эффектами пластичности превращения, памяти формы, псевдоупругостью (рис.1).

Важным классом теорий, описывающих поведение СПФ, являются макроскопические феноменологические модели. Они характеризуются небольшим количеством материальных констант и внутренних переменных, характеризующих состояние материала. В связи с этим, расчет деформации СПФ не требует большого объема вычислений, а материальные константы сравнительно просто могут быть найдены из эксперимента.

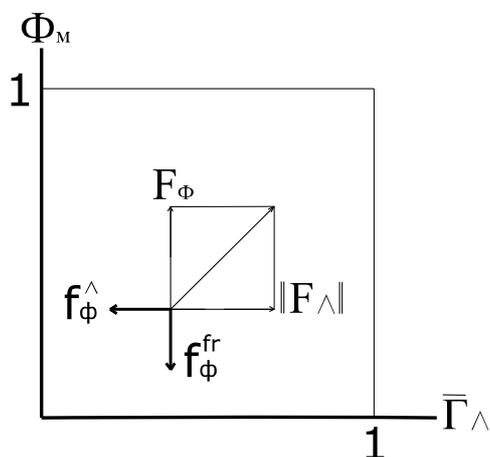
В данной работе предложена модель, в которой внутренними переменными выступают

объемная доля мартенсита  $\Phi = \frac{V_M}{V}$  ( $V$  - представительный объем, объем в котором происходят мартенситные превращения,  $V_M$ - объем занятый фазой мартенсита) и средняя фазовая сдвиговая деформация  $\Lambda_{ij}$ , интенсивность которой  $\Gamma_\Delta = \sqrt{2 \Lambda_{ij} \Lambda_{ij}}$  ограничена кристаллографическим ресурсом превращения  $\Gamma_D$ . Мартенситные превращения сопровождаются не только приростом фазы в рассматриваемом объеме, но и переориентацией мартенсита, при которой изменяется его средняя деформация.



**Рисунок 1.** а) - эффекты пластичности превращения, памяти формы ( $\epsilon^{пф}$  - деформация, образованная постоянным растягивающим напряжением при охлаждении, пластичность превращения,  $\epsilon^{ост}$  - деформация, возвратившаяся при нагревании образца, память формы) б)- псевдоупругость

Уравнения, описывающие данные явления, строятся в терминах обобщенных термодинамических сил, вызывающих фазовый переход  $F_\Phi = -\frac{\partial G}{\partial \Phi}$  и переориентацию  $F_{\Lambda_{ij}} = -\frac{\partial G}{\partial \Lambda_{ij}}$ , где  $G$  – потенциал Гиббса. Ввиду наличия гистерезиса превращения, условия перехода и переориентации записываются в виде  $F_\Phi = \pm f_\Phi^{fr}$  и  $\|F_{\Lambda_{ij}}\| = f_{\Lambda_{ij}}^{fr}$  соответственно, где  $f_\Phi^{fr}$  - диссипативная сила "трения", описывающая сопротивление кристалла росту мартенситной фазы, а  $f_{\Lambda_{ij}}^{fr}$  - сила, препятствующая переориентации в существующем мартенсите, знак плюс берется для прямого, а минус – для обратного превращения. Схема действия сил показана на рис.2.



**Рисунок 2.** Схема действия термодинамических сил на плоскости  $\Phi$

$$\text{и } \bar{\Gamma}_\Lambda = \frac{\Gamma_\Lambda}{\Gamma_D}$$

Разработан алгоритм, ставший основой программной реализации модели.

*Автор приносит благодарность научному руководителю профессору СПбГУ А.Е. Волкову.*

## ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ8М-1 ПОДВЕРГНУТОГО ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕКОЙ ДЕФОРМАЦИИ МЕТОДОМ РКУП

**Мелемчук И.А.**

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*

Титановые сплавы благодаря высокой удельной прочности, жаропрочности и малой плотности являются незаменимым конструкционным материалом в машиностроении и авиационной промышленности. Так, титановые сплавы благодаря своей высокой удельной прочности и коррозионной стойкости при температурах до 550-600°C стали основным конструкционным материалом для компрессора газо-турбинного двигателя.

Одним из наиболее распространённых в нашей стране классов титановых сплавов работающих при таких условиях являются  $(\alpha+\beta)$  – сплавы. Сплав ВТ8М-1 используется в авиационной промышленности для производства деталей газотурбинных авиационных двигателей работающих при температуре до 480°C.

Исследования последнего десятилетия показывают, что одним из эффективных методов повышения механических свойств титановых сплавов, является

формирование ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры методами интенсивной пластической деформации.

Так в ряде работ путем формирования в двухфазных титановых сплавах УМЗ структуры, а также бимодальной структуры в сплаве ВТ6 с глобулярной первичной  $\alpha$  – фазой и мелкодисперсными глобулями  $\alpha+\beta$  фаз, была показана возможность достижения высокого уровня механических свойств (предел текучести и пластичность).

ВТ8М-1 отличается структурно-фазовым состоянием и содержит большее количество бета фазы при комнатной температуре, обладает более высокой жаропрочностью, а также пониженной чувствительностью к концентраторам напряжений, в сравнении со сплавом ВТ6. Дополнительного повышения уровня механических характеристик сплава ВТ8М-1 возможно достичь за счет формирования регламентированной структуры в процессе термомеханической обработки.

Результатом исследования является получение УМЗ структуры интенсивной пластической деформацией методом равно-канального углового прессования совместно с предварительной термической обработкой. Образцы с УМЗ структурой обладают более высоким комплексом механических свойств в сравнении с образцами с исходной микроструктурой.

## **ПЕРВАПОРАЦИОННЫЕ МЕМБРАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ И АБСОЛЮТИЗАЦИИ СПИРТОВ**

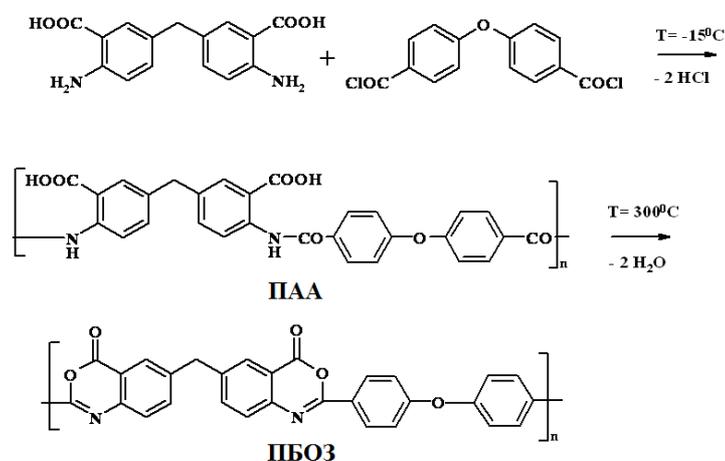
**Нестерова В. П., Файков И.И., Пулялина А.Ю.**

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*

*e-mail: veranesterova11897@gmail.com*

В настоящее время мембранные технологии широко применяются в промышленности. Мембранные установки широко используются на нефтяных и газовых месторождениях, находят применения в угольной, химической и нефтехимической промышленности, в пищевой промышленности и во многих других направлениях. Целью настоящей работы являлась разработка и физико-химическое исследование

новых мембранных материалов на основе химически стойких полимеров гетероатомной структуры, а именно гидролитически стабильной полиамидокислоты (ПАК) и термически преобразованного полибензоксазинона (ПБОЗ).



**Рис. 1.** Схема превращения ПАК в ПБОЗ

В ходе исследования были определены основные физико-химические параметры мембран, а также изучены их термические свойства. Процесс массопереноса через мембрану был исследован при первапарации водных растворов н-бутанола в широком диапазоне концентраций. Выделение и абсолютизация спирта из его водного раствора является одной из наиболее актуальной промышленной задачей ввиду его широкого применения в различных областях, например фармацевтическая промышленность, в топливных элементах и микроэлектронике, является прекурсором для синтеза органических веществ. Показано, что термическое преобразование ПАК в ПБОЗ способствует увеличению селективности разделения выбранной смеси и дает возможность получить практически абсолютизированный бутанол.

### **Благодарность:**

*В ходе исследования было использовано оборудование Ресурсных Центров Санкт-Петербургского государственного университета, а именно РЦ "Термогравиметрические и калориметрические методы исследования", РЦ "Методы анализа состава веществ", Междисциплинарного РЦ по направлению "Нанотехнологии" и Образовательного РЦ по направлению Химия.*

# **ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА БрБ2, ПОДВЕРГНУТОГО ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ КРУЧЕНИЕМ**

**Нигматуллина А.Я., Ломакин И.В.**

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*

*e-mail: nigmatullina.alfia@gmail.com, ivan.v.lomakin@gmail.com*

В данной работе изучалось влияние термообработки и интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК) на формирование частиц вторичных фаз и механические свойства сплава Cu-2Be. Режимы термомеханической обработки сплава в состоянии твердого раствора разделялись на три основных метода обработки: ИПДК с последующим старением, старение с последующей ИПДК и динамическое старение во время ИПДК при температурах от 150°C до 250°C. Результаты рентгенофазового анализа (РФА) образцов позволили исследовать влияние термомеханической обработки на размеры зёрен, внутренние напряжения и расположение частиц CuBe в медной матрице. По результатам РФА было определено, что частицы вторичных фаз в сплаве после ИПДК могут образовываться как внутри, так и на границах зёрен. Для исследования механических свойств проводились испытания на одноосное растяжение. Хорошая комбинация прочности и пластичности была достигнута в сплаве, подвергнутом старению при температуре 325 °C в течении 10 часов с последующей ИПДК. Сканирующая электронная микроскопия позволила определить хрупко-вязкое разрушение наноструктурированного сплава Cu-2Be. Результаты этой работы демонстрируют влияние термомеханической обработки на кинетику формирования частиц вторичных фаз и механические свойства материала.

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОЗМОЖНОСТИ РИФОРМИНГА

## NO<sub>2</sub> В NO

Никифорова К.В., Конаков В.Г.

*Санкт-Петербургский государственный Университет,*

*институт химии, кафедра физической химии, Санкт-Петербург, Россия*

*e-mail: kristaliya98@mail.ru*

Несмотря на активное внедрение альтернативных источников энергии (солнечной, ветроэнергетики, приливных станций и т.д.), двигатели, работающие на углеводородном топливе, остаются наиболее распространенными и востребованными. К ним относятся в первую очередь двигатели внутреннего сгорания (бензиновые, дизельные, газотурбинные). Наряду с CO, CO<sub>2</sub> и SO<sub>x</sub>, азотсодержащие газы - NO<sub>x</sub>, а именно NO<sub>2</sub>, NO, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - являются одним из основных компонентов выхлопных газов. Их наличие в атмосфере вызывает кислотные дожди и коррозию металлоконструкций, что вызывает потребность в их прецизионном контроле.

Поскольку NO<sub>2</sub> существует в нескольких формах при одних и тех же условиях, его детектирование сопряжено с рядом трудностей. В литературе имеется ряд работ, посвященных созданию амперометрических и электрохимических сенсоров на NO<sub>2</sub>, однако их отклик нестабилен, а электродная функция не соответствует теоретической. В отличие от диоксида азота, монооксид азота не является токсичным. Его содержание в газовой фазе может быть определено количественно как прямым детектированием, так и косвенно (по контролю парциального давления кислорода в смеси). К настоящему моменту метод каталитического восстановления NO<sub>2</sub> в NO является наиболее перспективным среди имеющихся методов прямого детектирования NO. Существуют разрозненные попытки создания катализатора для восстановления NO<sub>2</sub> в NO, однако фундаментальной термодинамической базы под эти исследования к настоящему времени не подведено. Таким образом, целью данной работы стал термодинамический анализ возможности перехода из NO<sub>2</sub> в NO и поиска окислительно-восстановительных пар, дающих возможность осуществить конверсию. Зачастую в качестве катализаторов для восстановления используются оксиды ванадия, вольфрама и молибдена, вследствие чего целью данной работы стал

термодинамический анализ возможности перехода из  $\text{NO}_2$  в  $\text{NO}$  в температурном интервале 300-1500 К и поиска окислительно-восстановительных пар, дающих возможность осуществить конверсию.

На основании проведенного расчета было установлено, что в реакции  $\text{NO} + \text{O}_2 = \text{NO}_2$  при температуре выше 800 К происходит сдвиг в сторону  $\text{NO}$  и учет собственной теплоты реакции существенно уменьшает температуру в системе. При высоких парциальных давлениях  $\text{NO}_x$  это приводит к сдвигу равновесия в сторону  $\text{NO}_2$ . Среди рассмотренных оксидных пар наибольшую эффективность показали пары  $\text{V}/\text{V}_2\text{O}_4$ ,  $\text{W}/\text{WO}_2$  и  $\text{Mo}/\text{MoO}_2$  в широком температурном диапазоне и в более узком —  $\text{W}/\text{WO}_3$  и  $\text{Mo}/\text{MoO}_3$  вследствие фазовых переходов  $\text{WO}_3$  и  $\text{MoO}_3$ .

## МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$

*Падерина А.В., Чежина Н.В.*

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*

В настоящее время одним из наиболее перспективных способов решения проблемы нехватки электроэнергии видится в использовании SOFC (solid oxides fuel cells). Один из наиболее интересных материалов для катодов SOFC – титанат стронция, допированный d-элементами и способный проявлять смешанную электронно-ионную проводимость.

Твердые растворы  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  были получены керамическим методом в концентрационном интервале  $0.01 \geq x \leq 0.10$  (48ч,  $T=1300^\circ\text{C}$ ). По данным рентгенофазового анализа все они однофазны и имеют структуру кубического перовскита. Были измерены магнитная восприимчивость растворов и намагниченность в широком интервале температур. Магнитная восприимчивость ( $\chi_{\text{Fe}}$ ) всех исследованных твёрдых растворов зависит от напряжённости магнитного поля. На зависимости  $1/\chi_{\text{Fe}}-T$  наблюдается отчетливый перегиб в области температур  $\sim 200-220$  К, который по-видимому связан со структурным фазовым переходом, который по литературным данным у чистого титаната стронция происходит при 110 К.

Зависимости  $\chi_{\text{Fe}}$  от содержания железа в твердом растворе характеризуются двумя

особенностями. При низких концентрациях ( $x=0.0085, 0.0120, 0.0145$ ) парамагнитная составляющая магнитной восприимчивости не зависит от содержания железа. Увеличение концентрации атомов железа приводит к резкому росту  $\chi_{\text{Fe}}$ , что свидетельствует о сильных взаимодействиях ферромагнитного типа. Значения эффективного магнитного момента ( $\mu_{\text{эф}}$ ), полученные путем экстраполяции  $\chi_{\text{Fe}}$  на бесконечное разбавление твердого раствора ( $x \rightarrow 0$ ), а по сути дела равные  $\mu_{\text{эф}}$  трёх наиболее разбавленных твердых растворов, в интервале температур 77-220 К несколько возрастают, оставаясь ниже чисто спинового значения для Fe(III) (5.92 МБ,  ${}^6A_{1g}$ ). С повышением температуры эффективный магнитный момент начинает резко возрастать, что связано с ферромагнитным обменом в кластерах.

*Выполнено при поддержке Ресурсного Центра «Рентгено-дифракционные методы исследования».*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ АТОМОВ ЕВРОПИЯ В СЛОЖНОМ ОКСИДЕ $\text{Ca}_2\text{YSbO}_6$ МЕТОДОМ МАГНИТНОГО РАЗБАВЛЕНИЯ**

**Патрушев Д.А., Федорова А.В.**

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, кафедра  
общей и неорганической химии, Санкт-Петербург, Россия*

Современная химия ставит перед собой основной задачей синтез новых материалов с наперед заданными свойствами. Одним из путей развития в данном направлении является накопление данных о материалах и поиск зависимостей между составом и интересующими свойствами. Например, введение в структуру перовскита допирующих компонентов приводит к существенным изменениям в свойствах сложных оксидов<sup>[2, 3]</sup>. При этом мы остаемся в пределах одной структуры – структуры перовскита – в широком интервале допирования благодаря их высокой толерантности к замещению. Сложные оксиды состава  $A_2BB'O_6$  находят широкое применение в качестве магниторезистивных материалов с рабочей температурой выше комнатной, а также в качестве диэлектриков и полупроводников<sup>[1]</sup>. Основной причиной такого

поведения является состояние магнитных атомов в оксидной керамике. Установить состояние атомов переходного элемента позволяет метод магнитного разбавления, или изучение магнитных свойств разбавленных твердых растворов.

Целью данной работы является получение и исследование магнитных свойств сложного оксида  $\text{Ca}_2\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x\text{SbO}_6$  со структурой двойного перовскита, где  $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.25, 0.50$ .

Отработана методика синтеза исследуемой системы - установлены оптимальные условия керамического синтеза такие, как продолжительность прокаливания, так и температура, при которой проводилась термическая обработка образцов. При помощи РФА<sup>[4]</sup> было показано, что для полного завершения реакции достаточными условиями являются  $T = 1450^\circ$ ,  $t = 10\text{ч}$ . Полученные образцы однофазные, без примесей реагентов или продуктов реакций. На основе РФА было проведено уточнение параметров элементарной ячейки по методу Ритвельда.

Исследование магнитных свойств осуществлялось по методу Фарадея при различных температурах диапазона 77-400 К и различных напряженностях магнитного поля. По результатам измерения магнитной восприимчивости исследованных твердых растворов рассчитывались парамагнитная составляющая магнитной восприимчивости и эффективный магнитный момент. Проведен анализ изменения магнитных свойств с температурой и концентрацией атомов европия. Установлено, что в исследуемых твердых растворах значения эффективного магнитного момента возрастают с ростом температуры и при 298К составляют 3,4 мБ. Такое значение эффективного магнитного момента соответствует значению момента одиночных атомов  $\text{Eu}^{3+}$ . Из этого следует вывод, что атомы европия не вступают в обменные взаимодействия друг с другом и не образуют кластеров.

### **Список цитируемой литературы:**

- [1] S. Feraru, P. Samoila, A.I. Borhan, M. Ignat, A.R. Jordan, M.N. Palamaru // *Materials Characterization*. 2013. Vol. 84, pp. 112-119. DOI: 10.1016/j.matchar.2013.07.005
- [2] H.L. Cai, X.S. Wu, F.Z. Wang, A. Hu, S.S. Jiang, J. Gao, W.S. Tan // *Journal of Alloys and Compounds*. 2005. Vol. 397, pp. 250-254. DOI: 10.1016/j.jallcom.2004.11.068
- [3] А.В. Федорова, Н.В. Чежина, К.Ю. Сухенко // *ЖОХ*. Т. 86. Вып. 7. С. 1072; А.В.

*[4] Съёмка порошковых дифрактограмм проводилась в ресурсном центре Санкт-Петербургского государственного университета «Рентгенодифракционные методы исследования» на рентгеновском порошковом дифрактометре RigakuMINIFLEX, с использованием  $\text{CuK}\alpha$  – излучения.*

## **МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{AlO}_3$**

**Пономарева Е.А., Федорова А.В.**

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*

В настоящее время сложные оксиды на основе манганита лантана со структурой перовскита  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  (А – щелочноземельные и/или редкоземельные элементы) являются объектом повышенного внимания исследователей. Известно, что оксидная керамика на основе перовскитоподобных манганитов проявляет магниторезистивные свойства, зависящие от состава сложного оксида. В последнее время все большее внимание исследователей в качестве допирующего элемента привлекает церий. [2,3] Введение атомов церия в структуру сложных оксидов позволяет получать материалы с разнообразными физико-химическими свойствами, что открывает большие возможности использования таких систем в качестве твердооксидных топливных элементов и др. Однако влияние природы замещающих элементов на свойства таких материалов до сих пор остается неустановленным. Исследование магнитноконцентрированных систем, к которым относятся сложные оксиды d-металлов, затруднено наличием различного рода кооперативных явлений, поэтому для решения этой задачи используют метод магнитного разбавления, основанный на изучении магнитных свойств твердых растворов изоморфного замещения. В качестве диамагнитной матрицы для изучения перовскитоподобных сложных оксидов наиболее подходящим является алюминат лантана  $\text{LaAlO}_3$ . Целью данной работы явилось установление состояния атомов церия в структуре перовскита, а также выявление их роли в обменных взаимодействиях.

В работе методом магнитного разбавления исследованы твердые растворы состава  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{AlO}_3$  (где  $x = 0.02, 0.03, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ ). Синтез серии твердых растворов проводился стандартным керамическим методом. Получение однофазных, близких к равновесным твердых растворов осуществлялось при прокаливании таблетированной шихты в течение 50 часов при температуре  $1450^\circ\text{C}$ . Полученные образцы охарактеризованы с помощью рентгенофазового анализа, определены параметры элементарной ячейки. Для всех твердых растворов измерены значения магнитной восприимчивости по методу Фарадея в температурном интервале 77- 400К. На основании экспериментально полученных значений магнитной восприимчивости вычислены парамагнитная составляющая магнитной восприимчивости, рассчитанная на 1 моль атомов церия, а также значения эффективного магнитного момента. Для всех образцов наблюдается выполнение закона Кюри-Вейсса с отрицательными значениями констант Вейсса, свидетельствующими об антиферромагнитном характере обменных взаимодействий дальнего порядка. Полученные значения эффективного магнитного момента на бесконечном разбавлении свидетельствуют об отсутствии агрегации атомов церия в исследованных образцах. На основании анализа концентрационных и температурных зависимостей магнитных характеристик сделан вывод о наличии в  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{AlO}_3$  слабых антиферромагнитных взаимодействий. Полученные значения магнитной восприимчивости могут быть использованы при расчетах магнитных свойств манганитов лантана со структурой перовскита, содержащих атомы церия.

*Благодарим Ресурсный центр СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования»*

### **Список цитируемой литературы:**

1. *Waleed E. Mahmoud, A.A. Al-Ghamdi, F.A. Al-Agel, E. Al-Arfaj, F.S. Shokr, S.A. Al-Gahtany, Ahmed Alshahrie, M. Hafez, L.M. Bronstein, Gary. W. Beall// J. of Alloys and Compounds.2005.Vol.640.PP.122-127. doi: 10.1016/j.jallcom.2015.04.052*
2. *Waleed E. Mahmoud, A.A. Al-Ghamdi, F.A. Al-Agel, E. Al-Arfaj, F.S. Shokr, S.A. Al-Gahtany, Ahmed Alshahrie, Ouissem Jalled, L.M. Bronstein, Gary. W. Beall//Materials Research Bulletin.2015.Vol.72.PP.154-159. doi:10.1016/j.materresbull.2015.07.044*

# ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЗЕРНА НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

## СПЛАВА TiNi

А.Ю. Савельева<sup>1</sup>, Д.И. Глазова<sup>1</sup>, С.П. Беляев<sup>1</sup>, Н.Н. Реснина<sup>1</sup>, В.П. Пилюгин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Институт физики металлов УрО РАН им. М.Н. Михеева, Екатеринбург, Россия

*e-mail: nasta927@mail.ru*

Функциональные свойства сплавов с памятью формы зависят от многих параметров, таких как химический состав, фазовый состав, тип мартенситного перехода, термообработка, режимов предварительного деформирования. В последнее время появились работы, которые показывают, что параметры эффектов памяти формы зависят от размера зерна. Поэтому одной из важных задач является изучение влияния размера зерна на реализацию эффектов памяти форм, к которым относятся эффекты однократной и обратимой памяти формы, пластичности превращения и памяти формы и псевдоупругость. Целью данной работы явилось изучение влияния размера зерна на параметры эффектов пластичности превращения и памяти формы в сплаве TiNi.

Предварительно образцы сплава TiNi подвергали сдвигу под давлением 8 ГПа (3,5 оборота) чтобы перевести сплав в аморфное состояние, а затем нагревали до разных температур, чтобы сформировать в образцах кристаллическую структуру с различным размером зерна. Для того, чтобы исследовать эффекты пластичности превращения и памяти формы образцы со средним размером зерна от 20 нм до 500 нм охлаждали и нагревали под постоянным напряжением, величину которого варьировали от 100 до 600 МПа. Полученные результаты показали, что в образцах с размером зерна менее 80 нм обратимое изменение деформации при охлаждении и нагревании наблюдается только в том случае, если величина напряжения превосходит некоторое критического значения, зависящего от размера зерна. Чем меньше размер зерна, тем выше критическое напряжение. В образцах с размером зерна 80 нм и более эффекты пластичности превращения и памяти формы проявляются при охлаждении и нагревании под любым напряжением. Увеличение напряжения приводит к возрастанию величин эффектов пластичности превращения и памяти формы и температур мартенситных переходов вне зависимости от размера зерна. Чем меньше

размер зерна, тем меньше изменение величины эффекта пластичности превращения и больший коэффициент в соотношении Клаузиуса-Клапейрона для температур  $M_n$  и  $A_k$ . Уменьшение размера зерна понижает величины эффекта пластичности превращения и температуры мартенситных переходов. Величина эффекта памяти формы меняется немонотонно: увеличивается при уменьшении размера зерна от 500 до 130 нм и падает при уменьшении размера зерна от 130 нм до 20 нм. Обнаружено, что максимальная обратимая деформация 15% наблюдается в сплаве TiNi с размером зерна 130 нм.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТИТАНА GRADE 4 ПОСЛЕ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ПРОКАТКОЙ И МЕТОДОМ РКУП-КОНФОРМ**

**Стоцкий А.Г., Ломакин И. В.**

*Санкт-Петербургский государственный университет, математико-механический  
факультет, кафедра теории упругости, Санкт-Петербург, Россия  
e-mail:stockii\_andrei@mail.ru*

Титан и его сплавы получили весьма широкое применение в авиации, ракетостроении и других отраслях техники, где удельная прочность имеет важное значение. Титан обладает высокой коррозионной стойкостью во многих агрессивных средах, в этом отношении данный материал исключительно привлекателен для медицины и химической промышленности. Однако использование титана в ряде случаев ограничивается его не высокими прочностными свойствами. При этом на современном этапе развития техники возникает потребность повышения механических, усталостных и других конструкционных свойств. Для их повышения в титане за счет управления химическим составом и фазово-структурными превращениями используют такие распространенные методы упрочнения как легирование и термомеханическая обработка.

Перспективными методами повышения механических свойств титана за счет измельчения в нем зеренной структуры являются методы интенсивной пластической деформации (ИПД), такие как метод деформации кручением под высоким давлением

(ИПДК) и метод равноканального углового прессования (РКУП). Эти методы являются эффективным способом повышения механических свойств титана путем формирования в нем ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры. Однако данные методы ИПД имеют ограничение по размерам обрабатываемой заготовки или требуют дополнительного оборудования. Вместе с тем разновидностью метода деформации РКУП является РКУП-Конформ (РКУП-К). Этот процесс позволяет накапливать большие деформации в длинномерных заготовках без разрушения.

Также известно, что больших пластических деформаций можно достичь, используя, например, такой относительно простой метод как прокатка. Применение прокатки позволяет получать востребованные в различных отраслях промышленности полуфабрикаты различного размера.

В этой связи целью работы является повышение механических свойств титана Grade 4 за счет формирования УМЗ структуры методами РКУП-Конформ и криогенной прокатки.

По результатам ИПД титана Grade 4 установлено, что с увеличением числа проходов РКУП-Конформ происходит измельчение структуры. Это приводит к возрастанию предела прочности и микротвердости. Показано, что прокатка титана в области криогенной температуры с суммарной степенью деформации 93% приводит к формированию измельченной структуры. Деформация титана методом прокатки приводит к повышению предела прочности и микротвердости, при этом материал показывает низкую пластичность.

## **СТРУКТУРНО-ВРЕМЕННЫЕ ОСОБЕННОСТИ РАЗРЫВА ТОНКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОЛЬЦЕВЫХ ОБРАЗЦОВ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМ МЕТОДОМ**

**Сухов В.Д.**

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*

**Аннотация:** Исследована временная зависимость разрушения кольцевых алюминиевых образцов при нагружении распределенной радиальной силой

электромагнитным методом.

**Ключевые слова:** динамическое разрушение, импульсная нагрузка, инкубационные процессы

В работе изучается процесс разрыва металлических кольцевых образцов [1 – 2], выполненных из алюминиевых конденсаторных фольг, при импульсных воздействиях. Нагружение проводилось при помощи электромагнитного метода. Этот подход позволяет реализовать скоростное растяжение образца без рассмотрения предварительной стадии сжатия, как это случается при традиционных экспериментах на откол. Также к преимуществам данного подхода стоит отнести возможность управления многими параметрами, отвечающими за процесс нагружения.

Опыты по динамического нагружения колец проводились с помощью генератора коротких высоковольтных импульсов ГКВИ – 300. Кольцевые образцы были выполнены из конденсаторных алюминиевых фольг с толщиной 15 мкм и шириной 1 – 5 мм.

Для получения данных в широком временном интервале были разработаны три динамические схемы нагружения. Реализован оригинальный подход для определения момента разрушения. В момент разрыва образца проскакивает искра, которую фиксирует фотодиод.

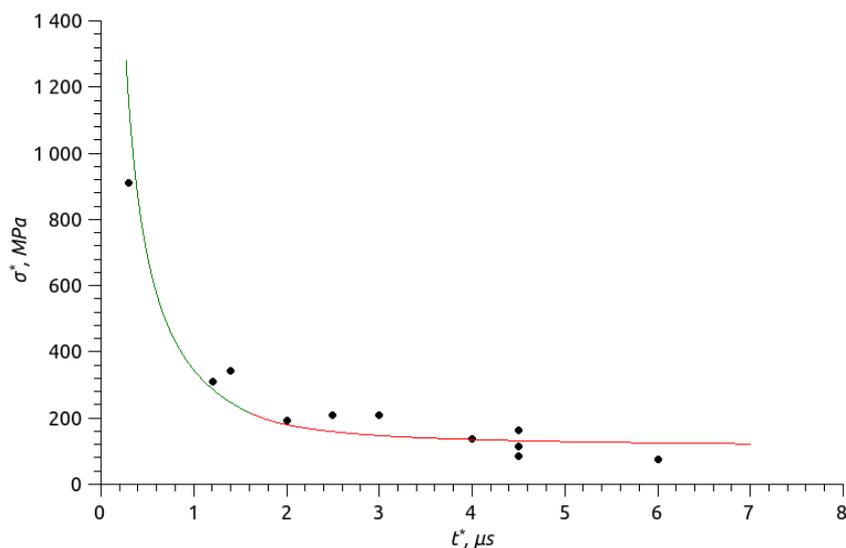
Разрушение кольцевого образца моделировалось с помощью структурно – временного подхода [3 – 4]. В настоящей работе критерий инкубационного времени формулируется следующим образом:

$$\frac{1}{\tau} \int_{t-\tau}^t \frac{\sigma(\xi)}{\sigma_c} d\xi \leq 1$$

где  $\sigma(\xi)$  – окружное напряжение, действующее на образец,  $\sigma_c$  – статический предел прочности материала,  $\tau$  – инкубационное время.

Структурно – временной подход позволил смоделировать разрыв тонких алюминиевых кольцевых образцов. Из критерия получена аналитическая зависимость предельных окружных напряжений от момента разрушения. С помощью зависимости построен график критических значений напряжений от времени разрушения (рис. 1).

Полученные результаты находятся в хорошем соответствии с экспериментом.



**Рис.1** Зависимость критического напряжения разрыва алюминиевых кольцевых образцов от времени разрушения.

**Список цитируемой литературы:**

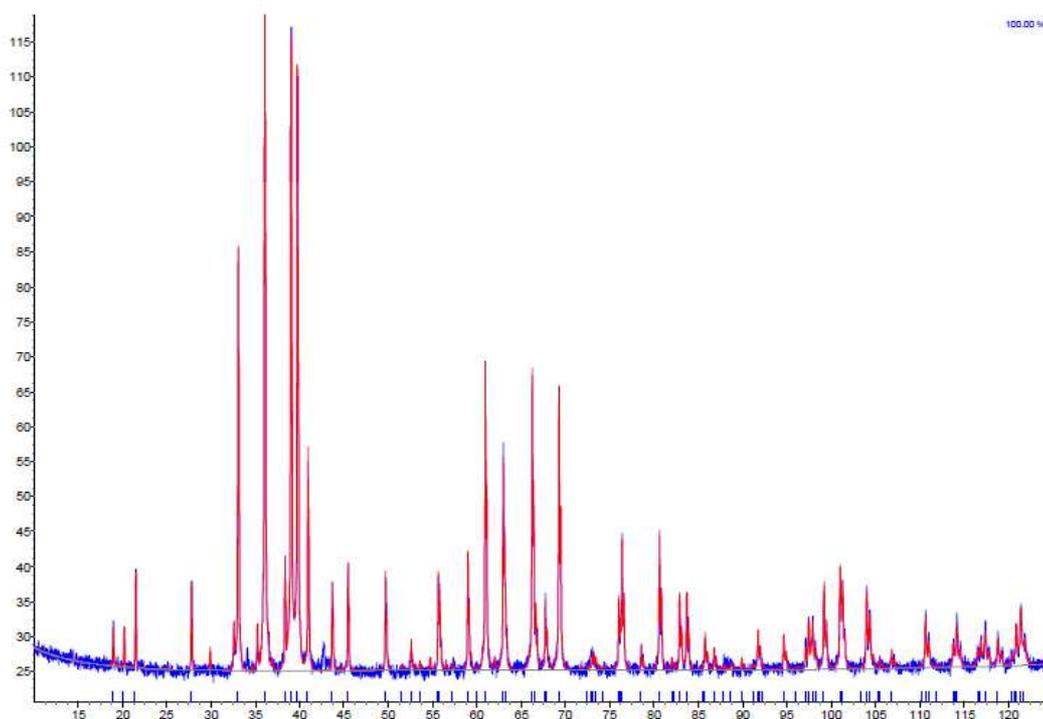
- [1] Морозов В.А., Петров Ю.В., Лукин А.А., Кац В.М., Удовик А.Г., Атрошенко С.А., Грибанов Д.А., Федоровский Г.Д. // ЖТФ. 2011. Т. 81 Вып. 6. С.51-56
- [2] Морозов В.А., Петров Ю.В., Лукин А.А., Атрошенко С.А., Грибанов Д.А.// ЖТФ. 2014. Т. 84 Вып. 9. С.78-85
- [3] Петров Ю.В. // ДАН. 2014. Т.454. №3. С. 289-292
- [4] Петров Ю.В., Уткин А.А. // ЖТФ. 2015. Т. 85. Вып. 8. С.58-62

# СТРУКТУРНЫЕ И МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ СОСТАВА $YBaCo_{4-4x}R_{4x}O_7$ (R =Al, Zn)

Токарева П.В. Королев Д.А.,

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*

Одним из перспективных магнетиков, в котором может быть реализовано состояние «спинового стекла» является  $YBaCo_4O_7$ . В настоящее время исследования замещенного кобальтата иттрия-бария проводятся эмпирически. Целью данной работы являлось получение твердых растворов состава  $YBaCo_{4-4x}R_{4x}O_7$  (R=Al, Zn), а также изучение их структурных и магнитных свойств.



**Рис. 1.** Уточнение экспериментального профиля дифрактограммы для  $YBaCo_{3.5}Al_{0.5}O_7$  по Ритвельду.

В настоящей работе были исследованы структурные характеристики твердых растворов (параметры элементарной ячейки, заселенности атомов, координаты) с помощью метода Ритвельда. Исследованы магнитные характеристики с помощью метода Фарадея в температурном интервале 77-400 К и с помощью SQUID-магнетометра в интервале 2-350 К в режимах ZFC и FC. Показано, что взаимодействия между атомами кобальта Co(II) и Co(III) имеют антиферромагнитный характер.

# МОДЕЛИРОВАНИЕ УСТАЛОСТНОГО РАЗРУШЕНИЯ ОБРАЗЦОВ ИЗ СПЛАВА TiNi ПРИ ЦИКЛИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ В ПСЕВДОУПРУГОМ СОСТОЯНИИ

Хворов А.А.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*

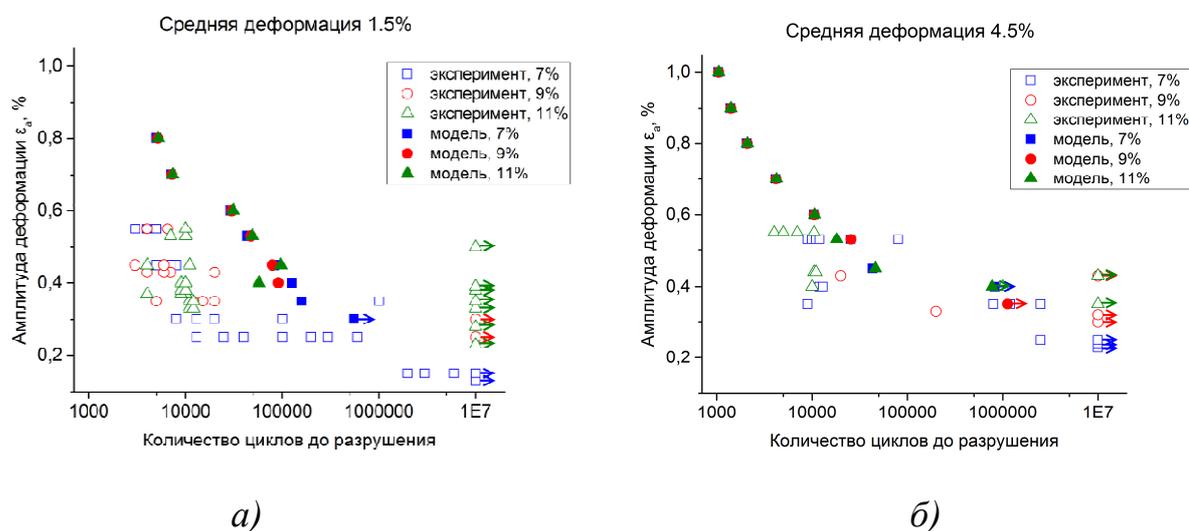
*e-mail: khvorov.aleksandr@gmail.com*

Одним из применений сплавов с памятью формы (СПФ) является эндоваскулярное стентирование. Стенты, выполненные из СПФ на основе TiNi, обладают биологической совместимостью с тканями человеческого организма, и, кроме того, из-за низкого коэффициента упрочнения на псевдоупругом плато не создают больших напряжений при расширении сосудов кровеносным давлением. Эффект псевдоупругости, присущий этим материалам, позволяет восстанавливать большие деформации, в некоторых случаях достигающие 10%.

При проектировании стентов важно знать их усталостные свойства при циклировании, вызванным переменным давлением в сосудах. Для этого проводятся длительные эксперименты, результаты которых представлены в работах [1, 2]. Длительность и высокая стоимость усталостных испытаний делают актуальной возможность моделировать поведение стента при усталостном циклическом нагружении. Такие расчеты можно выполнять в рамках микроструктурной модели [3], позволяющей описывать накопление обратимой и микропластической, связанной с аккомодацией мартенсита, деформации, эволюцию деформационных дефектов и разрушение СПФ. Эта модель была успешно апробирована при моделировании термоциклирования СПФ под различными напряжениями, а также одностороннего и знакопеременного изотермического деформирования, в том числе до разрушения.

В данной работе представлен результат моделирования механического поведения предварительно продеформированного в псевдоупругом состоянии до определенного значения деформации  $\varepsilon_m$  образца при циклическом деформировании с заданной амплитудой деформации  $\varepsilon_a < \varepsilon_m$ . На диаграмме деформирования СПФ  $\varepsilon_m$  соответствует псевдоупругому плато. Такой режим работы характерен для стентов из СПФ. Разработана процедура подбора констант модели. Показано, что фазовый предел

текучести уменьшается при циклировании. Рассмотрены различные значения предварительной деформации, средней деформации  $\varepsilon_m$  и амплитуды  $\varepsilon_a$ , получена зависимость количества циклов до разрушения от этих параметров. Предложены оптимальные с точки зрения долговечности режимы работы стентов. Результаты моделирования хорошо согласуются с данными экспериментов.



**Рис. 1.** Зависимость количества циклов до разрушения от амплитуды деформации для средней деформации  $\varepsilon_m$  1.5 % (а) и 4.5 % (б). Численные значения на легенде – величина предварительной деформации. Стрелки у точек соответствуют режимам, при которых для данного количества циклов разрушения не произошло.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 15-01-07657.*

*Автор приносит благодарность профессору СПбГУ А.Е. Волкову, доценту СПбГУ М.Е. Евард и инженеру-исследователю СПбГУ Ф.С. Беляеву за помощь в работе и обсуждении полученных результатов.*

#### **Список цитируемой литературы:**

1. Bonsignore C., Duerig T., Shamimi A. Superelastic Nitinol: The Frontiers of Lifetime Prediction // <https://doi.org/10.6084/m9.figshare.3458951.v2>, 2016.
2. Schlun M., Zipse A. et al. Effects of Cyclic Loading on the Uniaxial Behavior of Nitinol // *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2010, Volume 20, Issue 4-5, pp 684-687.

3. Беляев Ф. С., Волков А. Е., Евард М. Е. Моделирование Необратимой Деформации и Разрушения Никелида при Термоциклировании. Деформация и разрушение материалов, М.: Наука и технологии, 2017, т. 5, стр. 12-17.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ МЕХАНИЧЕСКИХ И КОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ ОТ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРУКТУРЫ БИОРЕЗОРБИРУЕМОГО МАГНИЕВОГО СПЛАВА**

**Чернейкина Я.В., Ломакин И.В.**

*Санкт-Петербургский государственный университет, математико-механический факультет, кафедра теории упругости, Санкт-Петербург, Россия*  
*e-mail: yana10000@rambler.ru*

В современной медицине, а именно в травматологии и ортопедии широко применяются различные металлоконструкции для фиксации переломов. Материалы таких имплантатов должны обладать биосовместимостью с окружающими тканями организма, а также механической совместимостью с действующими нагрузками. Наиболее часто для изготовления костных имплантатов используют титановые сплавы или нержавеющую сталь. Функционирование таких имплантатов дает наилучшие лечебно-реабилитационные результаты в условиях проявления их биоактивности. Однако есть данные о том, что лечение переломов у молодых пациентов при помощи титановых имплантатов обеспечивают хорошую временную стабилизацию фрагментов кости при переломе, но, если дефекты костных обломков, соединенных титановыми пластинами и спицами, недостаточно заполняются костной тканью, эти имплантаты расшатываются или ломаются, такое лечение не гарантирует долговременной стабильности. При интенсивной регенерации кости жесткие титановые имплантаты непродуктивны, они замедляют рост костной ткани. Поэтому в последние годы большой интерес вызывают биорастворимые магниевые имплантаты.

Магниевые сплавы обладают большим потенциалом так как они полностью биосовместимы, обладают механическими свойствами схожими с механическими свойствами естественной кости, не вызывают воспалительной реакции и стимулируют

рост новой костной ткани. Кроме того, магний играет важную роль в метаболизме и присутствует в костной ткани. Благодаря способности магния к растворению, исчезает необходимость в повторной операции по удалению имплантата. Основным фактором, сдерживающим использование магниевых сплавов в качестве биodeградируемого материала, является их чрезвычайно высокая коррозионная активность в хлоридсодержащих средах, что приводит к преждевременной потере механической прочности имплантата до момента восстановления костной ткани. Недостатком сплавов на основе магния также является их невысокая прочность. Повышение прочности с помощью большого количества упрочняющих добавок, как правило, резко понижает пластичность и вязкость разрушения, что делает сплав непригодным для использования в качестве имплантатов.

Магний и его сплавы, как правило, показывают довольно низкую устойчивость к коррозии. Легирование является одним из возможных решений по снижению скорости коррозии Mg в организме человека. Однако существует ограничение по выбору легирующих элементов, т.к. они должны быть биосовместимы. Для повышения стойкости к коррозии магния возможно формирование на поверхности сплава антикоррозионных защитных покрытий. Наиболее технологичным и достаточно популярным современным методом модификации поверхности металлов и сплавов является метод плазменного электролитического оксидирования (ПЭО).

Установлено, что структура материала существенно влияет на физико-механические свойства. В связи с этим, особый интерес вызывают ультрамелкозернистые (УМЗ) материалы. Хорошо известным методом получения УМЗ структуры является интенсивная пластическая деформация кручением (ИПДК).

Целью данной работы является повышение механических свойств и улучшение коррозионных свойств магниевых сплавов Mg-1%Ca. Результатом исследования является получение УМЗ структуры методом ИПДК со средним размером зерна  $210 \pm 9$  нм. К УМЗ образцам были применены отжиги при различных температурах. Установлено оптимальное сочетание прочности ( $245 \pm 12$  МПа) и пластичности ( $4,0 \pm 0,3\%$ ) в образцах после ИПДК и дополнительной термической обработки при температуре  $250^\circ\text{C}$ . Для повышения коррозионной стойкости на образцы с разным средним размером зерен было нанесено покрытие методом ПЭО. Выяснили, что

образцы без покрытия сильно подвержены коррозионному износу. ПЭО покрытие благоприятно сказывается на коррозионной стойкости материала.

## **УЧЕТ АНИЗОТРОПИИ УПРУГИХ ПОСТОЯННЫХ ПРИ МОДЕЛИРОВАНИИ МЕХАНИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ СПЛАВА С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ CuAlNi**

**Чернышева Т.Ю.**

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*

В настоящее время сплавы с памятью формы (СПФ) на основе меди (CuAlNi, CuAlBe и др.) являются объектом интереса многих исследователей. Такие СПФ демонстрируют уникальное термомеханическое поведение, обусловленное термоупругим мартенситным превращением, вызванным внешним напряжением или температурой. Немаловажную роль играет тот факт, что стоимость медных СПФ составляет 0,1 – 0,5 стоимости наиболее часто используемых в настоящее время СПФ на основе TiNi. Вопросы экономии выходят на первый план, когда речь идет о массовом производстве или об изготовлении массивных изделий, таких, например, как демпферы и изоляторы вибрации.

Для прогнозирования поведения конкретного сплава важно знать упругие константы аустенитной и мартенситной фаз. СПФ на основе меди обладают выраженной анизотропией упругих свойств [1]. Эту анизотропию естественным образом позволяет учесть микроструктурная модель [2], в рамках которой определяющие соотношения формулируются в тензорной (3D) форме.

Целью настоящей работы является учет анизотропии при моделировании функционально-механического поведения сплава CuAlNi. На основании анализа имеющихся экспериментальных данных [3] построены матрицы жесткости и податливости для сплава Cu-14.3Al-4.2%Ni. Выполнено моделирование псевдоупругого поведения монокристаллов различных ориентаций. Результаты расчетов находятся в хорошем соответствии с литературными экспериментальными данными.

*Автор приносит благодарность доценту СПбГУ М.Е. Евард за помощь в работе и обсуждение результатов.*

***Список цитируемой литературы:***

- 1. H. Horikawa, S. Ichinose, K. Morii, S. Miyazaki, and K. Otsuka, Orientation Dependence of  $\beta_1 \rightarrow \beta_1'$  Stress-Induced Martensitic Transformation in a Cu-Al-Ni Alloy, VOLUME 19A, APRIL 1988-923*
- 2. А.Е.Волков, Микроструктурное моделирование деформации сплавов при повторяющихся мартенситных превращениях, изв. РАН. Сер. физическая. 2002, Т.66, 30 № 9. С. 1290 – 1297.*
- 3. P. Sedla, H. Seiner, M. Landa, V. Novak, P. Sittner, Ll. Manosa, Elastic constants of bcc austenite and 2H orthorhombic martensite in CuAlNi shape memory alloy, 2005*